

干法/半干法脱硫中脱硫剂利用率及脱硫灰利用研究

王文龙, 董 勇, 任 丽, 马春元

(山东大学 能源与动力工程学院 环境热工过程教育部工程研究中心, 山东 济南 250061)

摘 要: 从新颖的视角, 即脱硫灰的化学、矿物组成角度分析研究了该问题, 进一步证明了以循环流化床技术为代表的干法/半干法烟气脱硫工艺中的脱硫剂利用率偏低的问题。采用脱硫灰作原料生产硫铝酸盐水泥技术可实现干法/半干法脱硫产物的高效利用, 一方面, 通过强化脱硫反应可以实现提高脱硫剂利用率; 另一方面, 实现脱硫产物的高效综合利用, 也可弥补脱硫剂利用率低的缺陷, 实现了脱硫技术向资源化方向发展, 是一种极有潜力的途径。

关 键 词: 脱硫; 钙利用率; 脱硫灰; 硫铝酸盐水泥

中图分类号: TK16 文献标识码: A

引 言

烟气脱硫技术是燃煤电厂控制 SO_2 排放的主要手段, 按照脱硫剂和脱硫产物的形态特点, 烟气脱硫工艺通常分为湿法、干法和半干法三类。各种烟气脱硫以使用钙基脱硫剂最为普遍。湿法烟气脱硫工艺以石灰/石灰石-石膏法为代表, 技术成熟程度高, 脱硫效率稳定, 可达 90% 以上, 目前是国外工业化烟气脱硫的主要方法。干法、半干法烟气脱硫工艺以循环流化床半干法烟气脱硫技术最为先进, 具有系统简单、投资费用低、占地面积小、适宜老机组改造等优点, 脱硫效率也可达 90% 以上, 能与湿法相媲美, 近年来得到较多的推广和应用^[1]。

但是, 脱硫剂利用率低是干法/半干法脱硫技术中存在的重要问题, 脱硫剂利用率是指与 SO_2 发生反应得到有效利用的脱硫剂占所有脱硫剂的质量百分比。同样是达到 90% 以上的脱硫效率, 石灰/石灰石-石膏法脱硫工艺钙硫比在 1.01~1.05 即可, 而循环流化床脱硫工艺钙硫比一般要设计在 1.2~1.5^[2]。当钙硫比达到 1.5, 而脱硫效率为 90% 时, 就意味着有 40% 的脱硫剂不能被有效利用, 问题非常突出。

目前, 对干法/半干法脱硫工艺中脱硫剂利用率

问题, 研究者主要从化学反应过程着手进行分析和探究, 如 GAREA 等人研究了脱硫过程中的化学反应竞争机制^[3], WEN, 陈兵等人通过提出或完善缩核模型阐述了脱硫剂反应的机理^[4~5]; 但是, 还没有从脱硫工艺终端产物入手研究脱硫剂利用率问题的先例。实际上, 从终端产物入手, 能够更直观地反映出脱硫剂的利用情况并凸现问题, 因此, 本研究将从脱硫灰的实际成分组成角度分析干法/半干法脱硫工艺中的脱硫剂利用问题, 并从终端处理角度提出相应的应对策略。

1 脱硫剂利用率分析

1.1 原料

针对干法/半干法脱硫技术中的脱硫剂利用率问题, 将以实际脱硫灰为研究对象, 从脱硫产物的成分分析入手, 采用反推手段, 探究脱硫剂的利用情况、问题形成原因和应对措施。

研究所使用的脱硫灰取自河北某电厂 135 MW 机组, 该机组采用典型的循环流化床半干法烟气脱硫系统, 设计钙硫比为 1.3, 而实际运行过程中钙硫比高出设计值较多, 通常在 1.8~2.2 之间, 受负荷、煤种以及脱硫剂品质的影响而波动。脱硫灰取样时, 脱硫系统运行的实际 Ca/S 摩尔比为 1.8:1, 脱硫效率为 90%, 所用脱硫剂品质为优质, 该脱硫灰样可视为该脱硫系统较佳工况下的产物, 具有典型性。现对该脱硫灰样进行了下面一系列分析测试。

1.2 分析方法与过程

首先采用国家标准 GB/T 176-1996 所规定的化学分析方法对脱硫灰样进行了化学成分测定, 该方法是粉煤灰成分测定的一般方法, 表 1 为分析结果。其中, 测定烧失量的灼烧温度为 960 °C, SO_3 的测定采用氯化钡溶液沉淀硫酸盐的重量法进行。可

以看出, 通过该方法测定的 SO_3 含量很低, 这是因为亚硫酸盐不能被测出, 也因此使得成份总量只有

80.77%。因此, 该方法的结果不能完全表征脱硫灰的化学成分。

表 1 采用化学分析法所得的样品成分数据 (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	烧失量	总计
脱硫灰样	15.18	9.64	1.72	35.50	1.36	2.15	15.22	80.77

于是, 又采用 X 射线荧光光谱分析结合远红外高温 S/C 分析对脱硫灰样进行了测定, 表 2 为测得的成份数据。该方法通过高温纯氧燃烧的方式使脱硫灰中的硫全部转化为气态 SO_2 , 再通过远红外光

谱的形式检测, 测出的是样品中的全部硫分。可以看出, 该方法与化学分析方法测出的 SO_3 差别很大, 但 Si、Al、Fe、Ca、Mg 等主要金属元素的结果非常接近。

表 2 采用 X 射线荧光光谱分析结合远红外高温 S/C 分析所得的样品成份数据 (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CO_2	Na_2O	K_2O
含量	14.88	9.12	1.02	35.13	1.16	23.83	12.1	0.158	0.277
	F	Cl	TiO_2	P_2O_5	MnO	SeO_2	SiO	Br	ZrO_2
含量	0.440	0.294	0.234	0.0769	0.0206	0.0039	0.0454	0.0103	0.0127

另外, 为便于确定脱硫灰样的矿物组成, 还对其进行了 X 射线衍射分析, 图 1 为脱硫灰样的 XRD 图谱。图谱显示, 脱硫灰的主要矿物组成为亚硫酸钙(A)、碳酸钙(B)和莫来石(C)、石英(D), 其中亚硫酸钙和碳酸钙属于脱硫产物部分, 莫来石和石英属于粉煤灰的组份。XRD 图谱中 CaSO_4 的衍射峰非常不明显, 说明其含量很少, 这也与化学分析法所测的硫含量很低相互印证。

分、 CO_2 、微量元素和化学分析法可测的 Si、Al、Fe、Ca、Mg 和 S 等元素氧化物, 取总和后尚不足 100% 的部分, 均视为 SO_2 。通过该方法校正后的脱硫灰样的化学成分见表 3。可以验证, 通过该方法确定的脱硫灰的化学成份与采用 X 射线荧光光谱分析结合远红外高温 S/C 分析获得的数据非常接近。

1.3 结果与讨论

综合对脱硫灰进行的化学成分分析、X 射线荧光光谱分析、远红外高温 S/C 分析和 X 射线衍射分析的结果, 考虑到后 3 种分析方法不易于普遍使用, 本文提出以下方法对脱硫灰的化学成分进行确定: 因简便易行, 适宜生产操作, 以化学成分分析结果为基准; 烧失量中水分约计 3% (或者专门测定), 其余均认为是 CO_2 ; 微量元素总和可计为 2%; 然后, 水

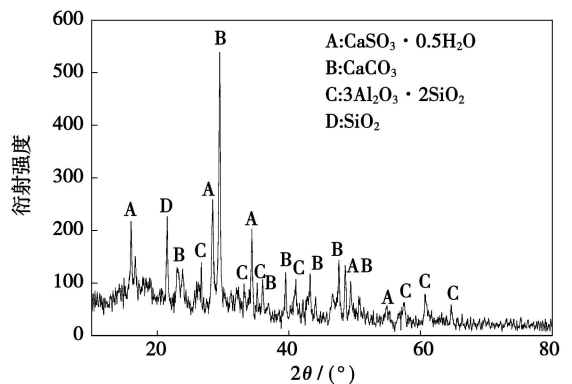


图 1 脱硫灰的 XRD 图谱

表 3 脱硫灰样的校正化学成分 (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	SO_2	CO_2	H_2O	Others	Total
灰样 1	15.18	9.64	1.72	35.50	1.36	2.15	17.33	12.22	3.00	2.00	100

结合 XRD 分析所确定的 Ca 元素的主要矿物形式, 根据校正后的化学成分结果, 可以计算出脱硫灰样的矿物组成, 如表 4 所示。其中, CaO 为 CaSO_3 、 CaSO_4 、 CaCO_3 3 种矿物结合后所剩余的 CaO 量, 其存

在形式是 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 32.8% 的其它部分都认为是非含钙矿物。

表 4 还将各种含钙矿物均换算为 CaO 形式, 可见脱硫剂的所有 CaO 中, 化合形成 CaSO_3 、 CaSO_4 和

CaCO₃ 的比例分别为 42.71%、4.25%和 43.81%，没有参加反应的 CaO 占 9.24%。CaCO₃ 和 CaO 的总和即为脱硫过程没有得到利用的钙，显然有 50%强的钙没有得到有效利用，这也与 1.8 的钙硫比和 90% 的脱硫效率相符合。

表 4 脱硫灰样的矿物成分(%)

	CaSO ₃	CaSO ₄	CaCO ₃	CaO	其它
脱硫灰样	32.49	3.66	27.77	3.28	32.8
各含钙矿物对应的 CaO 含量	15.16	1.51	15.55	3.28	—
以上 CaO 含量换算为百分比	42.71	4.25	43.81	9.24	—

由于该锅炉的半干法脱硫工艺采用的是生石灰在消化器内消化成熟石灰粉，然后置入脱硫塔并在塔内喷水增湿以脱硫的技术，因此分析以上钙利用率低的原因可能有两个：一是生石灰质量低，可消化的有效成分少，本身将一部分 CaCO₃ 带入了脱硫产物内；二是脱硫过程中钙的利用率低，没有全部参与脱硫反应。

表 5 石灰的化学分析结果 (%)

	化学成分含量	矿物成分含量
SiO ₂	0.55	0.55
Al ₂ O ₃	0.56	0.56
Fe ₂ O ₃	0.31	0.31
CaO	88.48	70.59
MgO	2.02	2.02
H ₂ O	4.30	—
CO ₂	3.54	—
CaCO ₃	—	8.05
Ca(OH) ₂	—	17.68
总计	99.76	99.76

为考察是否是由于石灰质量不好造成脱硫剂利用率低，对脱硫灰取样时所使用的石灰进行了化学分析，表 5 给出了石灰的化学分析结果和据此换算出的矿物成分含量。换算过程中，认为 H₂O 和 CO₂ 全部与 CaO 化合。可以看出，CaCO₃ 在石灰中最多占到 8.05%，占 88% 以上的 Ca(OH)₂ 和 CaO 都是属于消化过程中的有效成分，这说明由生石灰本身带入到脱硫灰中的 CaCO₃ 数量并不多。

因此，可断定该脱硫工艺中钙利用低的状况是脱硫过程中造成的，脱硫灰中的 CaCO₃ 绝大部分应是在脱硫过程中或脱硫灰取样后与分析前的时间间隔中与空气接触形成的。脱硫剂的有效利用率低，

将增加脱硫成本，给企业造成额外的负担，必须针对该问题，寻找相应的策略与措施。

2 脱硫灰的高效综合利用

提高脱硫剂的利用率，可通过整合反应器内流场、延长液滴存在时间、破坏脱硫产物阻塞层等措施，实现脱硫系统中化学反应的强化，从而促使脱硫剂的充分利用^{6~7}。

另外，实现脱硫灰的高效综合利用，充分利用脱硫灰中未反应的钙，也可以在一定程度上弥补脱硫过程中钙利用率低的缺陷。但由于脱硫灰具有成分复杂和高硫高钙的特性，迄今为止，国内外还没有针对脱硫灰的成熟利用途径，脱硫灰只有很少一部分得到利用，绝大部分被抛弃或贮存，已成为一种新型的固体废弃物。

本研究从充分利用脱硫灰中未反应钙的角度出发，认为用脱硫灰作主要组分生产硫铝酸盐水泥，是对脱硫灰进行高效利用的一种全新方式。硫铝酸盐水泥是一个新的水泥系列，通常以石灰石、矾土和石膏为生产原料，经过 1 300~1 350 °C 煅烧而成，主要矿物组成是硫铝酸钙(3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄)和硅酸二钙(2CaO·SiO₂)^{8~9}。

用脱硫灰作生料生产硫铝酸盐水泥，脱硫灰中的含硫矿物，即 CaSO₃ 和 CaSO₄，正好可以作为水泥熟料中所需硫元素的来源；而在脱硫过程中未得到有效利用的钙基矿物，如 CaO、Ca(OH)₂ 及 CaCO₃，都可以直接作为水泥所需 CaO 的来源；粉煤灰部分则可提供所需的 SiO₂ 和 Al₂O₃；另外，灰渣中通常都有一部分未燃烬的残留碳，其在灰渣的常规利用方式中往往作用都是负面的，而用脱硫灰作生料则可以使其在高温烧成过程中进一步燃烧，得到充分利用¹⁰。因此该方式可实现脱硫灰的物尽其用。

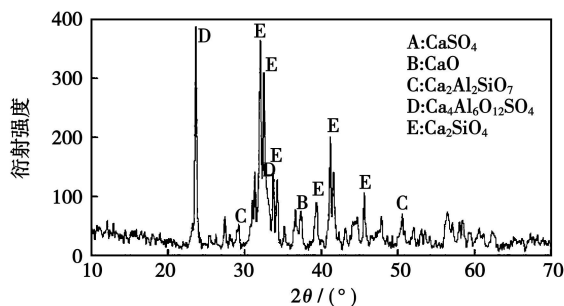


图 2 水泥熟料的 XRD 图谱

为验证该技术的生产应用可行性，本课题组已

分别在实验室和工业水泥窑炉上开展了试验工作。试验配料主要采用脱硫灰、粉煤灰和石灰石,其中脱硫灰与粉煤灰用量可达40%~60%。图2为水泥回转窑工业试生产中烧成熟料的XRD图谱,图谱显示熟料的主要矿物组成为具有水硬性的硫铝酸钙($\text{C}_{44}\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$)和硅酸二钙(Ca_2SiO_4),符合硫铝酸盐水泥的矿物组成。

按照国家水泥标准对该熟料试样进行强度性能检测,检测结果如表6所示,其抗压抗折强度均已达到普通水泥国家标准的52.5R强度等级。

表6 水泥熟料的砂浆强度测试结果

水灰比	外加剂	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
		3天	28天	3天	28天
0.45	3%石膏	6.85	8.65	33.2	54.2

利用脱硫灰生产硫铝酸盐水泥的技术具有以下优势:水泥厂的设备无需进行任何改变即可进行生产;水泥生料成本大幅度降低;由于脱硫灰和粉煤灰的细度都已足够,基本不需粉磨,可大幅度降低粉磨电耗;由于烧成温度较低,且脱硫灰和粉煤灰中都有一部分未燃烬炭在生产水泥过程得以再利用,因此煤耗得到大幅度降低。

因此,用脱硫灰生产硫铝酸盐水泥具有众多技术优势,是一种高效的综合利用方式。特别是可以再利用脱硫灰中未参与脱硫反应的钙基矿物,能从一定程度上弥补半干法脱硫过程中钙利用率低的缺陷,也能通过资源利用间接降低部分脱硫成本。

3 结论

(1) 通过典型脱硫灰的实例分析,发现脱硫产物中存在相近数量的 $\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ 和 CaCO_3 ,并可确定 CaCO_3 是在脱硫过程中形成的,因而从新视角指明了干法/半干法烟气脱硫工艺中的脱硫剂利用率偏低的问题和原因。

(2) 鉴于干法/半干法烟气脱硫工艺系统的主要运行成本来自脱硫剂,因此其技术完善应以提高脱硫剂利用率作为重要的突破方向之一。

(3) 对脱硫灰进行高效综合利用,是弥补脱硫剂利用率低的有效措施之一。试验证明,用脱硫灰作原料可生产出相当于普通水泥国家标准52.5R强

度等级的硫铝酸盐水泥。该法可充分利用脱硫灰中的各种矿物,并可通过附加值的提高间接降低脱硫成本,是脱硫技术实现资源化发展的极有潜力的途径。

参考文献:

- [1] 滕 斌. 半干法烟气脱硫的实验及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [2] 王 乾, 段钰峰. 半干法烟气脱硫技术[J]. 能源研究与利用, 2007, (4): 1-4.
- [3] GAREA A, HERRERA J L, MARQUES A, et al. Kinetics of dry flue gas desulfurization at low temperatures using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(4): 1387-1393.
- [4] WEN C Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1968, 60(9): 34-53.
- [5] 陈 兵, 张学学. 单颗粒脱硫反应模型分析[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(5): 852-854.
- [6] KINZEY J R, KINZEY M K. Modeling the gas and liquid-phase resistances in the dry scrubbing process for sulfur dioxide removal[D]. Pittsburgh: Cornell University, 1988.
- [7] 高 翔, 骆仲决. 喷钙脱硫系统中增湿活化装置的脱硫性能研究—模型的建立[J]. 中国电机工程学报, 1999, 19(1): 26-33.
- [8] 王燕谋, 苏慕珍, 张 量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999.
- [9] WANG W L, LUO Z Y, SHI Z L, et al. Experimental study on cement clinker co-generation in pulverized coal combustion boilers of power plants[J]. Waste Management & Research, 2006, 24(3): 207-214.
- [10] 王文龙, 崔 琳, 马春元, 等. 干法半干法脱硫灰的特性与综合利用研究[J]. 电站系统工程, 2005, 21(5): 27-29.

(编辑 韩 锋)

· 书 讯 ·

《水轮机》

本书着重阐述水轮机的工作原理, 设计计算和选择方法。其主要内容包括水轮机基本概念、工作原理、相似原理, 模型试验, 空化与空蚀, 各种型式水轮机的结构特点及设计计算, 水轮机特性曲线预选型设计及水轮机运行与检修。

本书为高等学校“热能与动力工程”专业水轮机课程的教材, 也可供相关专业师生和工程技术人员参考。该书由中国水利水电出版社于2008年3月出版。

Nanjing Xiaguan Power Plant, Nanjing, China, Post Code: 210011)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(4). — 481 ~ 485

In the light of the deficiencies in the control of current ball mill systems, proposed was a self-adaptive fuzzy decoupling control algorithm for ball mill systems based on operating mode identification. Firstly, the authors have analyzed the dynamic characteristics of a ball mill system and in combination with a test performed in a power plant, obtained a mathematical model for the ball mill systems. Secondly, the authors have used the least square supportive vector machine (LS-SVM) algorithm to identify and classify the operating state of the ball mill system. For normal operating conditions, a self-adaptive decoupling fuzzy controller was designed for the coupling loop to control the ball mill. For abnormal operating conditions, corresponding control tactics were given. Finally, a simulation study was performed of the algorithm in question at normal operating conditions. The simulation results show that the algorithm can effectively realize the identification of the ball mill system operating mode and the decoupling control of the coupling loops. The control system exhibit relatively good dynamic properties and robustness. **Key words:** ball mill system, mode identification, least square supportive vector machine, adaptive fuzzy control, decoupling control

无磨损磁密封泄灰阀的试验研究 = **Experimental Study of an Abrasion-free Magnetic Sealed Ash Unloading Valve** [刊, 汉] / YUAN Yong-tao, QI Li-qiang, YANG Qian (North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003), JI Yuan-xun (Hebei Provincial Electric Power Survey and Design Institute, Shijiazhuang, China, Post Code: 050031)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(4). — 486 ~ 489

The end platen and sealing strip currently used on the seal of an electrically-operated clapper valve under the ash hopper of a static precipitator are easily worn out, have a short service life and a relatively inferior sealing performance. A novel magnetic sealed ash-unloading valve has made use of the presence of Fe_3O_4 and other magnetic media in pulverized-coal-fired ash to additionally install a permanent magnet on the top of the clapper blade to adsorb the magnetic media in the ash to realize a seal. The authors have employed a self designed test rig and chosen three kinds of permanent magnetic iron with different magnetic flux and four kinds of powder with a variety of content of magnetic substances to conduct respectively seal performance tests. The test results show that the magnetic sealed ash-unloading valve has a good seal performance, no abrasion and no need to frequently replace the parts. **Key words:** magnetic seal, ash unloading valve, powder

干法/半干法脱硫中脱硫剂利用率及脱硫灰利用研究 = **Study of the Utilization Rate of Desulfurization Agents and Utilization of Desulfurized Ash During Desulfurization by Dry-method/Semi-dry-method** [刊, 汉] / WANG Wen-long, DONG Yong, REN Li, et al (Research Center of Engineering for Environment Thermodynamic Process under the Ministry of Education, College of Energy Source and Power Engineering, Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(4). — 490 ~ 493

From an innovative view point, i. e. the chemical and mineral constituents of desulfurized ash, an analytical study was made. It has been further verified that the dry-method and semi-dry-method flue gas desulfurization process represented by the circulating fluidized bed technologies features an excessively low utilization rate of desulfurization agents. The technology by using desulfurized ash as a raw material to produce sulfoaluminate cement can realize a highly effective utilization of dry-method-semi-dry method desulfurization products. On the one hand, to intensify the desulfurization reaction can enhance the utilization rate of desulfurization agents. On the other hand, the realization of an effective comprehensive utilization of desulfurization products can also remedy the defect of a low utilization rate of the desulfurization agents. The method under discussion can promote the resource development of desulfurization technologies, representing an approach full of latent potentialities. **Key words:** desulfurization, calcium utilization rate, desulfurized ash, sulfoaluminate cement

烟气主要成分对基于高活性吸收剂的烟气脱硫脱硝过程影响 = **Influence of the Main Constituents of Flue Gas**