人工钙基脱硫剂活性和温度特性的研究*

黄信仪 李志江 张绪符(清华大学热能工程系,北京100084)

摘要 脱硫剂的活性和温度特性是影响沸腾炉煤燃烧脱硫效率的两个重要因素。实验表明,以石灰石为有效成分的人工钙基脱硫剂的反应活性是石灰石的 2—3 倍,且在 800℃—1100℃ 较宽的温度范围内保持这一水平。本文以石灰石和两种人工脱硫剂试样(含固硫渣和不含固硫渣)为研究对象,应用管式反应炉、扫描电子显微镜和压汞仪等对样品进行了一系列宏观与微观的对比实验,探讨了人工脱硫剂的活性和温度特性。结果表明,在人工脱硫剂成型过程中人为形成的大孔分布改善了反应气体的扩散,从而提高了它的反应活性。而且大孔和固硫渣的共同作用还削弱了晶粒膨胀和烧结的不利影响,从而使其最佳脱硫温度较石灰石向高温区移动了近 200℃。 此外本文还讨论了最佳温度的相对性。

关键词 沸腾炉固硫渣,流化床锅炉,二氧化硫,脱硫,人工钙基脱硫剂.

在全球大气污染中,由煤炭直接燃烧所排放的二氧化硫约占 70% 以上。 流化床燃煤锅炉由于能在 800%-950% 间维持稳定的 低温燃烧,为钙基脱硫创造了有利条件。传统的方法是将石灰石直接加入炉膛中进行脱硫,但由于石灰石活性不高,其利用率很低,一般小于 $20\%^{11}$ 。 而且在炉温高于 850% 后,其利用率就迅速下降 10^3 Å),极易被生成的体积较大的 CaSO、堵塞所致。对此国内外学者提出了众多的提高石灰石活性的方法 15^{-51} 。 但都由于工艺复杂,投资巨大,而不能推广应用于实际。

清华大学热能工程系提出了将石灰石微粒 通过粘接制人工脱硫剂的方案,并进行了大量 的实验。本文以石灰石和两种人工脱硫剂为研究对象,采用宏观与微观互相佐证的方法,深入探讨了人工脱硫剂活性高和温度适应性广的原因。

一、 实 验

1. 样品的制备

本实验所用的石灰石为湖北宜昌石灰石, 其化学成分列于表 1。 用于孔分布、脱硫及表面显微实验的石灰石为 2.5—3.2mm 的颗 粒。 人工脱硫剂由粒径小于 150 μm 的天然石灰石、流化床锅炉固硫渣、水等混合后压制成片状,再切成 2.5—3.2mm 的颗粒。 固硫渣的成分也列于表 1。 为比较,分别制备不含固硫渣的 1 号和含有固硫渣的 2 号人工脱硫剂试样,以研究

				32 (3 (4))	~ .	7.5.7.2.2.5 ; (3 3 750 75	. 32 52 14 7.	, , ,			
组成	烧失量	CaO	SiO,	Al ₂ O ₃	Fe,O,	MgO	K,O	Na ₂ O	TiO,	M nO ₂	P,O3	SO ₃
石灰石	40.62	51.76	4.70	1.03	0.84	0.68	0.34	0.07	0.05	0.06	0.02	1
固硫渣	4.41	10.50	49.75	18.01	7.79	1.59	2.94	0.24	1	1	1	3.4

固硫渣的作用。

2. 实验方法

制好的试样在马费炉中经 1 小时 900℃ 煅烧后,放入一管式反应炉中进行脱硫(固硫)实验。实验用混合气体是模拟锅炉中烟气成分配

制的, 其组成为 (体积百分比) SO₂ 0.3; CO₂ 14.6; O₂4.8; N₂80.3。 总 CaO 利用率 X_{CaO} 根

^{*} 国家"七五"科技攻关课题 收稿日期: 1992年2月21日

据内验前后样品的重量按下式计算得到:

$$X_{\text{cao}} = \frac{(G_2 - G_1) \times 0.7}{G \times K_{\text{cao}}} \times 100\%$$

其中, G 为样品的重量(g);

 G_1 为样品经煅烧后的重量 (g);

 G_2 为样品固硫后的重量(g);

Kcao 为样品中 CaO 的含量;

0.7 为 CaO/SO, 分子量比例。

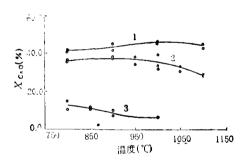
固硫后的样品放入扫描电子显微镜(SEM)下进行表面观察,并用电子探针能谱测定样品中心横截面局部硫、钙的重量比 W_s/W_{ca} ,由此可得到局部 CaO 的利用率 X'_{sao} :

$$X'_{C_{AO}} = \frac{5}{4} \times \frac{W_{S}}{W_{C_{AO}}} \times 100\%$$

样品的孔分布特性由一台 JH-03 压汞仪 测定。

二、实 验 结 果

图 1 是在管式反应炉上实验得到的人工脱硫剂与石灰石样品的 X_{cao} -温度曲线。从图 1



可知相同条件下,人工脱硫剂的 X_{cao} 是石灰石的 2—3 倍之多,说明其反应活性比石灰石提高了许多。图 2 的 X_{cao} -时间曲线表明石灰石的 X_{cao} 在反应开始后很短的时间内就不再增加了,而人工脱硫剂的 X_{cao} 则可以在很长时间内一直增加。 X_{cao} 温度曲线还说明,对于每一种试样都存在一最佳脱硫反应温度。 如经120min 脱硫后石灰石、人工脱硫剂 1号和 2号的最佳温度分別是 $780 \, \sim \, ,960 \, \sim \,$ 和 $1000 \, \sim \, .$ 可

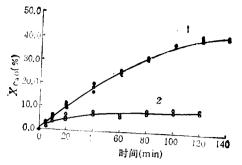


图 2 X_{Cac} 随反应时间变化的曲线 (脱硫温度=900℃, [SO₂] = 3 000ppm) 1·人工脱硫剂 1 号 2·石灰石

见人工脱硫剂的最佳温度比石灰石的向高温区移动了 200% 左右,且在 800%—1100% 内都具有很高的活性。此外在人工脱硫剂 1 号和 2 号之间也存在差别,2 号试样的 X_{Cao} 比 1 号的高,且 2 号的最佳温度比 1 号高 40%。

三、分析与讨论

1. 人工脱硫剂的反应活性

脱硫剂与 SO₂ 的反应属气-固两相反应,与此有关的过程有扩散和化学反应。在脱硫反应中起控制作用的是 SO₂ 气体的扩散,而扩散与固体颗粒的微观结构有密切关系。据此笔者首先对石灰石和人工脱硫剂试样的微观结构进行了对比实验,以研究人工脱硫剂结构的改善对提高其活性的影响。

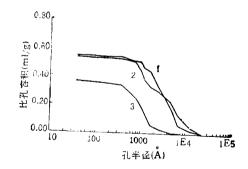


图 3 石灰岩布人工脱硫剂的孔分布(**视烧时间=60min**, 温度=900℃, CO,分压=1atm) 1.人工脱硫剂 1号 2.人工脱硫剂 2号 3.石灰石

图 3 为试样在煅烧后脱硫 前 的 孔 分 布 曲 线,从图中可知人工脱硫剂的总比孔容积比石灰石的大,而且其孔多集中在孔半径 $R > 3 \times$

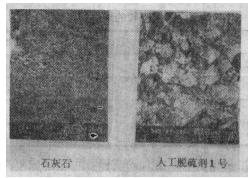


图 4 石灰石和人工脱硫剂的 SEM 照片 (煅烧时间=60min,温度=900℃ CO,分压=latm)

 10^3 Å的大孔范围。图 4 是试样的显微照片,其放大标尺含义为 30×10^2 毫微米(10^{-9} 米)。从照片中可以看到人工脱硫剂的 CaO 晶粒成团粒状存在,在这些晶粒团内部是 $R < 3 \times 10^3$ Å的孔,晶粒团之间是 $R > 3 \times 10^3$ Å的孔,晶粒团之间是 $R > 3 \times 10^3$ Å的孔隙。这些团粒之间的孔隙可以有效地将 SO_2 等反应气体输送到颗粒内部,而团粒内部的小孔又保证了有足够的 CaO 反应面,因此在结构上为扩散与化学反应的最佳匹配创造了有利条件。

图 5、6 是在相同条件下,用电子探针能谱测得的 X'_{CaO} 沿样品颗粒中心横断面的分布。进行这一实验的目的在于直接评估微观结构对反应活性的影响。结果表明,由于大孔的存在,气相反应物在人工脱硫剂中的扩散深度远远大于在石灰石中的扩散深度,从而使其内部的 CaO 晶粒得以充分利用,大大提高了它总体反应活性。而石灰石颗粒中,由于小孔被迅速堵塞,将 SO_2 等气体的扩散与反应限制在距颗粒表面一个很薄(仅 15μ m)的范围内。

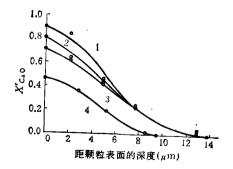


图 5 X'C→O 沿石灰石颗粒横截面径向的分布 (脱硫温度=900℃, [SO₁] = 3 000ppm) 反应时间: 1·120min 2.60min 3.20min 4.5min

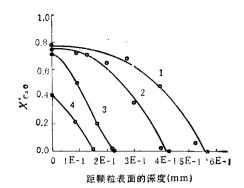


图 6 X_{CoO} 沿人工脱硫剂 1 号试样颗粒横截面径向的分布 (脱硫温度=900℃, [SO₂] = 3 000ppm) 反应时间: 1·120min 2.60min 3.20min 4.5min

2. 人工脱硫剂的温度特性

如图 1 所示,两种人工脱硫剂试样与石灰石试样在温度特性上存在显著差异。导致人工脱硫剂有较宽温度适应性和最佳反应温度向高温区移动的因素有二:一是人工脱硫剂中的大孔分布,二是固硫渣的作用。

(1) 孔分布对人工脱硫剂温度特性的影响在脱硫反应中,受温度影响最大的参数是扩散速率和化学反应速率。当温度升高时两者都会急剧增加,反应生成的 CaSO,量也会随之增加。由于 CaSO,的摩尔体积(cm³/mol)是 CaO 的(cm³/mol)3倍之多,用于扩散的孔隙会被迅速堵塞,从而使整个脱硫反应速度下降。因此存在一最佳的温度,在这一温度下气体的扩散与化学反应之间可以达到最佳匹配,而使 CaO 得以最充分的利用。所以脱硫剂原始比孔容积越大,孔分布越向大孔区集中,则越不易被 CaSO,堵塞,达到扩散与化学反应最佳匹配的温度也越高,即最佳温度越高。

(2) 固硫渣对人工脱硫剂温度特性的影响 反应温度高于 1000℃ 时,反应物 CaO 晶粒和生成物 CaSO₄ 晶粒都会发生烧结现象。烧结改变了脱硫剂原始微观结构,使本来可以建立的最佳匹配不能建立,导致脱硫剂活性下降,最佳温度下移。

CaO 的烧结特征是晶粒体积增大,比表面积下降,晶粒之间的孔隙增大,但总孔容却减小。 用 SEM 及压汞仪测得在 latm 不同温度

下经 1 小时煅烧后的 CaO 的烧结特征参数、列于表 2 中. 从表中可知 CaO 的烧结是以显著减少参与反应的 CaO 表面来降低脱硫剂的反应活性,从而迫使最佳温度下降的。

CaSO, 的烧结示于图 7, 其特征为在脱硫剂 颗粒局部或整个表面 CaSO, 晶粒相互发生固相反应, 形成一滞流状的致密壳层, 严重阻碍 SO₂ 和 O₂ 向颗粒内部的扩散。 但在图 8 所示的含有固硫渣的 2 号试样上, 烧结被大大减轻。

表 2 CaO 晶粒的烧结特征参数

温度(℃)	900	1 000	1 100 0.211 3 646 / 1.46	
比孔容积(ml/g)	0.339	0.278		
最大可几孔径(A)	740	3 443		
CaO 晶粒(µm)	0.25	0.36		
比表面积(M ² /g)	8.98	1.76		

因此在脱硫剂中加入固硫渣,可以形成隔离骨架,阻碍烧结的发生。这无疑有利于最佳温度

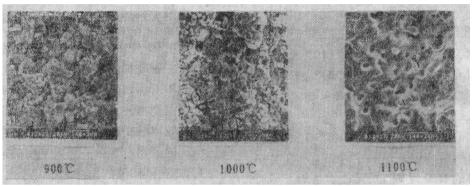


图 7 经不同脱硫温后人工脱硫剂 1 号试样的 SEM 照片(脱硫时间=120min, [SO,] = 3000ppm)

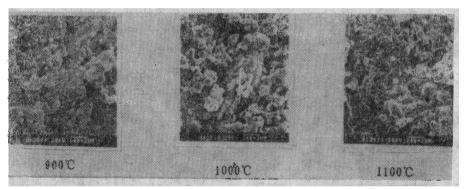


图 8 经不同脱硫温后人工脱硫剂 2 号试样的 SEM 照片(脱硫时间=120min, [SO,] = 3000ppm)

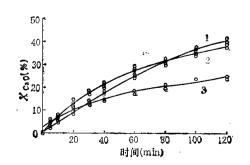


图 9 不同脱硫温度下人工脱硫剂 1 号试样的 X_{C40} 随 反应时间变化的曲线([SO₂] = 3 000ppm) 温度: 1.900℃ 2.1000℃ 3.1100℃

上移.

(3) 最佳温度的相对性 图 9 的实验结果 表明,时间 t ≤ 10min 时,最佳温度为 1100℃, 10min < t ≤ 84min 时,为 1 000℃, t > 84min 时为 900℃。 这说明最佳脱硫温度对反应时间的相对性。在其他条件一定时,反应时间越短,最佳温度越高,实际运行时,也可以选择较高的脱硫温度以达到最佳的脱硫效果。

四、结 论

1. 石灰石再成型制成的人工脱硫剂具有很

高的反应活性和较宽的温度适应性。

- 2. 在脱硫剂成型过程中,形成了许多大孔, 是有效提高其活性的最重要原因。
- 3. 反应温度升高时, CaO 和 CaSO4 都会 发生烧结现象,导致脱硫剂在高温区总活性下 降。
- 4. 沸腾炉固硫渣具有阻碍 烧结发生的作用。
- 5. 人工脱硫剂的大孔分布及固硫渣的存在 是造成其具有较宽温度适应性和较高最佳温度

的主要原因。

参 考 文 献

- 1 张绪禕. 清华大学学报. 1980, 20(4): 15
- 2 张永照, 牛长山。环境保护与综合利用。 北京: 机械 C 业出版社, 1982; 118-121
- 3 Shearer J A et al. Environ. Sci. and Tech.. 1979, 13(9):1113
- 4 Yang R T et al. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, 22:119
- 5 Yang R T et al. Environ. Sci. and Tech.. 1978, 12(8):915

云水滴利用太阳能产生过氧化物

据美国北卡罗来纳州杜克大学的 Bruce Faust 及 其研究小组称,云水滴利用太阳能产生过氧化物,后者 将大气中的 SO,转化为硫酸——酸沉降的组成部分。该小组成员们认为,这一发现"首次表明云水滴已被确认为是过氧化物重要的光化学源。"人们通常认为,酸生成反应是在大气的各种气体中进行的,而后,其反应产物被吸入云、雾和雨的水滴中。该小组成员说,他们

的研究结果可被用来研制关于酸雨形成的更好的计算机模型,这类模型的结果不仅能弄清酸沉降的起源,而且还能用来制定控制大气污染物排放的政策。该小组收集数据的办法是,用人造"阳光" 照耀通过飞机从美国和加拿大东部地区采集到的云水。

小康 译自 ES&T,1992,26(6):1072

来自填埋场沥滤液的能源

纽约州能源研究与发展管理处(NYSERDA)和纽约州门罗县,计划加速通过循环沥滤液生产甲烷。它们将利用米尔西特填埋场3个单元(各存放大约16万吨废物),不仅论证甲烷生产,而且论证沥滤液现场处理和体积缩减。循环填埋场的沥滤液,可提高生物活性,从而加速甲烷生产和废物分解。再有,沥滤液本身成为更少的地下水污染物。促进甲烷生产,可以使甲

烷燃料经济可行(不用的话,甲烷是一种比 CO,更强的温室气体)。另外,循环沥滤液,而不是将其运往污水处理厂,可免除与装运和处理沥滤液有关的能源费用。NYSERDA和门罗县将分别为该项目提供754200和1157482美元。

小康 译自 ES&T,1992,26(6):1072

用陶瓷膜反应器生产氢气

美国南加利福尼亚大学的 Theodore Tsotsis, 今年 4月8日在旧金山美国化学学会石油化学分会专题讨论会上说,通过采用陶瓷膜反应器,氢气生产会变得更便宜和更有效。按此法生产的氢可以经济有效地用于燃料电池和其他生产能源的工业装置;氢气的优点是,不产生空气污染。为了产生氢,器用高温蒸汽加热

甲烷,产生 CO、CO、和 H₂. 直到现在为止,这一反应一直需要高达 800—900℃的温度。Tsotsis 及其研究小组称,他们可以在 400—600℃条件下生产 H₂,这允许工业废热被用来推进这一反应。另外,据 Tsotsis 说,当带有少量蒸汽的一些氢气被循环进燃气轮机燃烧室燃烧时,NO。 排放 浓度可从 100ppm 降至 10ppm。

小康 译自 ES&T,1992,26(6):1073

Chinese Journal of Environmental Science

Water Pollution Detected by the Ultraweak Luminescence Measurement Technique from Zebra Fish. Wang Yingyan et al. (Beijing Minucipal Research Institute of Environmental Protection 100037), Ma Yuqin, Zhang Yuejing, Li Xinyuan (Institute of Biophysics, Academia Sinica, Beijing 100080): Chin. J. Environ. Sci., 13(6), 1992, pp.2-5 It is successful that the water pollutions were detected using the ultraweak luminescence measurement technique from Zebra fish. The results show the following three points: (1) The intensity of ultraweak luminescence from Zebra fish, which were treated by the investigated samples the water from different area, is parallel with both of physicochemical indices and their pollution classes on water quality. (2) It could be identified the difference between pollution and nonpollution of water sainples easily. (3) The changes of intensities of ultraweak luminescence are related to the type of physico-chemical indices, namely, in oil-chemical industral area the intensity is inclose relationship with the oil components in the water, whereas in general industral area it is in greater relationship with the organic compounds. In conclusion, the technique menthioned above is worth recommending to applly to the field of environmental monitoring.

Key words: ultraweak luminescence, Zebra fish, water pollution.

Research on Transport and Transformation of Phenol in the Saturated Vaclose Water Zone. Zhu Wanpeng, Wen Donghui, Yang Zhihua (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University Beijing 100084): Chin. J. Environ Sci., 13(4), 1992, pp.6—10 The transport and transformation of phenol in saturated fine-sand soil were studied. The study included static adsorption, static degradation and dynamic soil column experiments. Longitudinal dispersion coefficient (D), adsorption coefficient (K₄) and biodegradation coefficient (K₅) were obtained through curve fitting and parameter estimation. The results indicate that phenol is hard to be adsorbed by the fine-sand but readily biodegraded in the soil,

Aerobic condition can fasten the degradation process. The existence of other organic compounds retarded the degradation, but this effect disappeared once the microorganisms became adapted to phenol. **Key words**: phenol, transport equation, dispersion, adsorption, degradation.

Study on the Reactivity and Temperature-Characteristic of Colcium-Based Sulfur Sorbent. Huang Xingyi, Li Zhijiang, Zhang Xuyi (Thermal Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084): Chin.J. Environ. Sci., 13(6), 1992, pp.11—15

The reactivity and temperature-characteristic of sorbent are two criticial factors affecting sulfurcapture efficiency in the process of fluidized bed combustion of coal. The synthetic sorbent developed by the authors, although mainly consisting of limestone fines, possesses higher reactivity than the limestone itself and could be used in a wider range of temperature up to 1100C. In order to study the phenomenon, experiments were conducted by using a fixed bed reactor, a mercury porosimeter and a scanning electrinic micro-scope etc. Two kinds of synthetic sorbents (with and without sulfur-retentive ash) and limestone were used in the study. Results demonstrate that large pores in the synthetic sorbents, wich were formed in the process of agglomeration, enhanced the diffusion of SO2 and O2 and, therefore, led to the high reactivity of the sorbent. In the meantime, sulfur-retentive ash deferred the ocurrance of sintering and thus made the optimum temperature shift to a high level.

Key words: fluidized bed boiler, fluized bed combustion, sulfur dioxide desulfurization, limestone, synthetic sorbent.

Environmental Factors Causing the Low Level of Se in Human Body—A Survey on the Kaschin Beck Disease Region in Loess Plateau, Shanxi Provice. Li Jivun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica Beijing, 100085): chin. J. Environ. Sci., 13(6), 1992, pp.16—22 It has been demonstrated from the results of survey and study in the Kaschin-Beck disease occurring