

# 宏量和微量元素在炉内喷钙脱硫过程中的作用\*

姚洪 徐涛 周建平 曾汉才 郑楚光

(华中理工大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074 E-mail: yaohong-1958 @ hotmail.com)

**摘要** 研究添加粉煤灰对脱硫过程的作用, 实验在滴管炉上进行, 温度为1200。结果表明, 一些宏量元素的金属氧化物(如 $Fe_2O_3$ )对脱硫过程具有催化作用, 但这种催化作用随 $Fe_2O_3$ 掺加量的改变而变化, 先升高后降低, 有一个最佳值; 一些微量元素的金属氧化物(如 $MnO_2$ )对脱硫过程具有更强的催化氧化作用, 当 $MnO_2$ 的掺加量为3%时, 脱硫效率提高近1倍。

**关键词** 脱硫, 催化, 钙硫比, 喷钙脱硫, 金属氧化物。

## The Effects of Massive Elements and Micro-elements under Limestone Desulphurization in Pulverized-Coal Boilers

Yao Hong Xu Tao Zhou Jianping Zeng Hancan Zheng Chuguang

(National Key Laboratory of Coal Combustion, HUST, Hubei 430074 E-mail: yaohong-1958 @ hotmail.com)

**Abstract** This paper investigates the effects of adding coal-ash under limestone desulphurization in pulverized-coal boilers. The experiments were carried out at 1200 in the particle furnace. The experimental results show that some massive elements' metal oxides, for example,  $Fe_2O_3$ , may catalyze the reaction of  $SO_2$  with limestone, and this catalytic effect changes with the increasing metal oxides weight ratio. Moreover, a few micro-elements in coal ash, e. g.  $MnO_2$ , play an important catalytic and oxide role in the proceedings of desulphurization. The desulphurization efficiency nearly double when the addition of  $MnO_2$  is 3%.

**Keywords** desulphurization, catalysis, Ca/S, limestone desulfurization, metal oxides.

煤粉炉内喷钙脱硫投资省, 适合于改造, 近年来又成为人们研究的热点。为了克服其脱硫率不高的缺陷, 一些研究者利用添加剂对脱硫过程的催化活化作用来提高脱硫效果<sup>[1,2]</sup>。粉煤灰对脱硫率的提高有一定的作用, 因为粉煤灰中除含一定数量的碱金属氧化物有一定的脱硫作用外, 一些宏量元素和微量元素对脱硫过程的作用也不可忽视。

### 1 实验

实验在一滴管炉上进行(如图1示)。该实验装置的加热系统由实验主炉和两级空气加热器组成。主炉由直径35 mm, 长1m, 有限加热长度0.8m的刚玉管、发热元件硅碳管、保护用刚玉

管、保温材料及炉外壁组成。控温系统由测温热电偶、控温调压器和可控硅以及显示仪表组成。脱硫剂和煤混合后, 通过振荡给粉器送入炉内。二次风通过两级预热炉加热至300左右送入炉内, 试验温度为1200。一、二次风的量由流量计和尾部氧量计控制。

试验用煤种为高硫份的沙市烟煤和低硫份的青山烟煤, 煤的工业分析结果见表1。

试验脱硫剂采用某地石灰石, 成分为 $CaCO_3$  88.33%,  $CaO$  0.25%,  $MgO$  3.41%, 颗

\* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 59576024

姚洪: 男, 30岁, 博士研究生

收稿日期: 1997-10-22

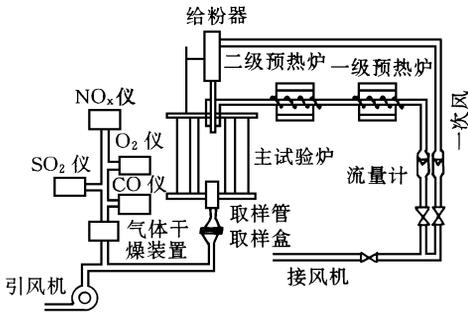


图1 滴管炉实验装置图

表1 煤的分析数据 / %

煤种	N <sup>f</sup>	S <sup>f</sup>	W <sup>f</sup>	A <sup>f</sup>	V <sup>f</sup>	FC <sup>f</sup>
沙市	1.18	3.62	0.92	34.07	19.17	45.84
青山	0.95	0.7	2.03	31.36	17.49	49.12

粒径小于 $74\mu\text{m}$ 。粉煤灰粒径小于 $74\mu\text{m}$ ，粉煤灰中部分灰成分分析结果如表2所示。粉煤灰的加入量按加入的CaO和粉煤灰的重量比分别为 $1\cdot0$ ,  $1\cdot0.5$ ,  $1\cdot1$ ,  $1\cdot2$ ,  $1\cdot3$ ,  $1\cdot4$ 混合制成燃烧试样。

表2 粉煤灰成分分析结果

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量 / %	57.21	25.66	5.26	1.60	7.24

## 2 实验结果与讨论

当试验温度为 $1200^\circ\text{C}$ ， $\text{Ca}/\text{S}=2$ 时，不同掺混比的燃烧试验结果如图2所示。试验结果表明，掺加粉煤灰以后，脱硫率有比较明显的提高，这显然不是粉煤灰本身的碱性物质脱硫作用所致，而是粉煤灰还具有增强脱硫剂活性和提高脱硫率作用。即粉煤灰含有对硫化反应具有一定催化作用的物质（如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）。不同的煤种的试验结果表明，其最佳的掺混比随煤种的不同而有所不同，青山烟煤的最佳掺混比为 $1\cdot1$ ，而沙市煤的最佳掺混比为 $1\cdot2$ ，这主要是因为各种煤的含硫量不同，含硫量高的沙市煤所需要的催化剂的量比含硫量低的青山煤多。如果折算为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 质量比，则青山煤的最佳掺混比为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}=0.075$ ，沙市煤的最佳掺混比为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}=0.15$ 。

为进一步研究 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的形态对石灰石脱硫

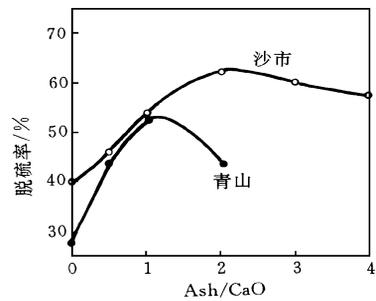
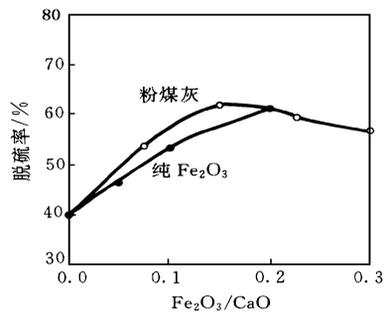


图2 不同掺混比时脱硫率

催化作用的机理，分别在沙市煤中添加纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 进行脱硫试验。试验也在滴管炉内进行，温度为 $1200^\circ\text{C}$ ， $\text{Ca}/\text{S}=2$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 的掺混比分别为 $0$ ,  $0.05$ ,  $0.1$ ,  $0.2$ ，纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和粉煤灰对石灰石的脱硫率如图3示。

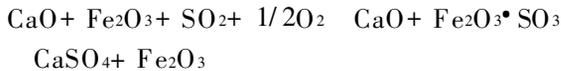
图3 纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和粉煤灰对石灰石的脱硫率影响比较

从图3可以看出，纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 虽有一定的催化作用，在相同掺入量（ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}<$ 一定量时）其对脱硫效果的影响不如掺加粉煤灰的影响大，认为其原因是纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与粉煤灰中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的物理和化学形态不同，粉煤灰中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 分布更均匀，吸附 $\text{SO}_2$ 的活性更强，此外粉煤灰中存在着其它的微量元素如： $\text{Mn}$ ， $\text{Zn}$ 等也具有一定的催化作用，因而粉煤灰具有更好的脱硫效果。

但是，随着粉煤灰量的增多，其脱硫率和钙利用率开始下降，主要原因是：①灰中其它惰性物质的增加，可能妨碍有催化作用的物质与 $\text{SO}_2$ 的接触，从而使脱硫率和钙利用率反而下降。② $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的催化作用并不是随其含量的增加而成比例地增加， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 达到一定的数量之后若

再增加,其催化作用提高不多,甚至会下降。

当石灰中掺入少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  时,吸附在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固体表面的  $\text{O}_2$  量和  $\text{SO}_2$  反应生成  $\text{SO}_3$ , 然后  $\text{SO}_3$  逸出并与  $\text{CaO}$  反应生成  $\text{CaSO}_4$ , 这就降低了  $\text{SO}_2$  向  $\text{SO}_3$  转化的活化能,加快了  $\text{SO}_2$  氧化反应速率,从而提高脱硫效率,其过程可以用反应式表达如下:



随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺入量的进一步的增加,它仍能起到催化作用,但同时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为一个组分参加脱硫反应. 在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中掺入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量为 1% 时,反应活化能从  $30.3\text{kJ/mol}$  下降到  $10.2\text{kJ/mol}$

表4 青山烟煤部分元素成分分析结果/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

元素	Mn	As	Cr	Co	Pb	Ni	V	Cu	Cd	Be	Ge
含量	100	14.5	36.8	8.5	20.9	13.9	76.5	27.5	0.19	3.1	1.95

从表3、4中可以看出,粉煤灰中不仅含有许多宏量元素,而且还含有许多微量元素如: Mn、Zn、Co、Ni、Cu、V、Ti 等,不少元素常用来作为某些化学反应的催化剂,因此它们也可能对脱硫过程有一定的作用。

在滴管炉上用沙市烟煤,分别添加不同量的纯  $\text{MnO}_2$  后进行燃烧试验. 实验温度为  $1200^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ca}/\text{S} = 2$ , 其脱硫效果如图4所示. 从图4可以看出,当添加  $\text{MnO}_2$  后,脱硫率有明显的增加. 一般认为  $\text{CaO}$  与  $\text{SO}_3$  的反应速度是很快的,而  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$  是慢反应,它决定了整个脱硫反应的速率. 考虑到  $\text{MnO}_2$  本身是氧化剂,如此大的增加幅度(与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相比),进一步证实  $\text{MnO}_2$  在燃烧过程中不只是具有催化作用,还具有一定的氧化作用. 从实际应用角度看,  $\text{MnO}_2$  为软锰矿的主要成分,因而在炉内喷钙脱硫的过程中,若在钙基脱硫剂中加入少量的价格便宜的软锰矿粉,可能会提高炉内喷钙脱硫效率和钙利用率。

### 3 结语

(1) 粉煤灰本身对脱硫的催化作用,除一些宏量元素的金属氧化物具有一定的催化作用

$\text{mol}$ , 继续增加至 20% 时,反应活化能仅下降  $2.8\text{kJ/mol}^{[3]}$ , 而当完全用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应时,活化能反而会增加,达到  $13.2\text{kJ/mol}^{[4]}$ , 其方程为:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . 因此当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量增加到一定程度后,由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为一个组分参加反应,所以整体的活化能反而增加,因此  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化作用存在一个最佳值。

青山烟煤中部分灰成分和元素的测定结果如表3和4所示。

表3 青山烟煤部分灰成分分析结果

灰成分	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
含量/%	2.02	7.03	0.50	0.21	1.88	27.25	0.90	55.28

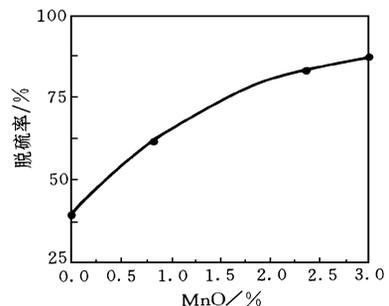


图4 添加不同  $\text{MnO}_2$  的脱硫效果

外,一些微量元素的金属氧化物也具有一定的催化作用。

(2)  $\text{MnO}_2$  不仅具有催化作用,而且它们本身是氧化剂,掺入一定量的  $\text{MnO}_2$ , 脱硫效果有明显的提高。

### 参 考 文 献

- 1 庞亚军,施学贵,徐旭常. 掺加粉煤灰提高含钙脱硫剂的烟气脱硫效率的实验研究. 工程热物理学报, 1992, 13(4): 443- 446
- 2 陈德珍,张鹤声.  $\text{NaCl}$  对石灰石脱硫催化效果的理论分析. 工程热物理学报, 1997, 18(2): 242- 245
- 3 陈亚飞,高翔等. 金属氧化物对  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  脱硫影响研究. 工程热物理学报, 1997, 18(4): 517- 520
- 4 吴菊贤,刘世斌. 氧化铁脱除  $\text{SO}_2$  本征动力学研究. 环境科学学报, 1990, 10(1): 49- 57