

人工片状钙基脱硫剂的试制及其性能研究*

李志江 黄信仪 张 洪 张绪祯

(清华大学热能工程系, 北京 100084)

摘要 介绍了用于沸腾炉燃煤锅炉脱硫的人工片状钙基脱硫剂的生产工艺,并用固定床反应器、压汞仪、扫描电子显微镜、强度仪等研究了该脱硫剂的物理化学特性。实验表明,采用该工艺生产的脱硫剂具有良好的抗压抗磨强度和耐水性,由于具有合理的孔分布,其固硫能力是石灰石的2—3倍,钙利用率可达40%,适用于850℃—1000℃的较宽温度范围。在3台沸腾炉共7个工况下的工业实验证明了该脱硫剂的上述特性。

关键词 沸腾炉,二氧化硫,脱硫,脱硫剂,石灰石。

在我国,沸腾炉是一种较为常用的燃煤设备,但是其脱硫问题并未受到重视,也未得到很好的解决。传统的方法是将石灰石直接加入炉内进行脱硫。对于目前仍广泛使用的沸腾炉,石灰石的利用率很低。对石灰石进行再加工,制成人工脱硫剂可以大幅度地提高其利用率。作为石灰石替代物的人工脱硫剂应具有如下的性质:

- (1) 较高的反应活性,即较高的钙利用率。
- (2) 有一定的强度和耐水性。
- (3) 简单的生产工艺。

本文以人工片状脱硫剂为对象,介绍了该脱硫剂的生产工艺和物理化学特性,并进行了经济性分析。

1 人工片状脱硫剂的生产工艺

人工片状脱硫剂是以石灰石为有效成分的钙基脱硫剂。图1示出了其工业生产的工艺流程。该工艺首先在湖北宜昌中试成功,所生产的脱硫剂称为“宜昌脱硫剂”。实验表明石灰石被破碎磨细至小于150—200 μm 较合适。经过搅拌机后的物料进入成型机,成型为片状,可以

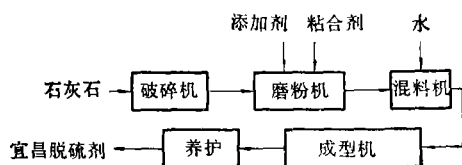


图1 宜昌脱硫剂的生产工艺

增大气相反应物的扩散表面,有利于提高其钙利用率。从成型机出来的脱硫剂不需特殊养护,在空气中自然干燥就能具有一定的硬度、强度和耐水性。研究表明脱硫剂中的添加剂和水分的含量对脱硫剂的成型及后期技术指标有着决定性的影响。干燥后的产品可以直接输送到锅炉房使用,也可以贮存或装袋运输。

2 人工片状脱硫剂的物理化学特性

本实验以宜昌片状脱硫剂为对象,应用压汞仪,扫描电子显微镜,固定床等对它的化学组成,微观物理结构,孔分布、强度、耐水性和反应活性进行了深入的实验研究。

2.1 组成

人工片状脱硫剂由石灰石、添加剂、粘接剂和水组成,其中石灰石含量占60%以上。一般选用 CaCO_3 含量大于85%的高钙石灰石。表1是宜昌片状脱硫剂所用的石灰石的化学成分,可以看到其 CaCO_3 的含量高达92%。研究表明 MgO 与 SO_2 的反应活性比 CaO 的高,因此较高的 MgO 含量对脱硫反应是有利的,但是考虑到沸腾炉固硫渣的综合利用问题,一般将 MgCO_3 控制在5%以下。

添加剂是沸腾炉自身产生的飞灰和炉渣,经磨细后加入脱硫剂中,一方面可以消化一部固体污染物,另一方面可以提高脱硫剂的脱硫

* 国家“七五”科技攻关课题

1992年8月22日收到修改稿

表 1 用于生产宜昌脱硫剂的石灰石的化学组成

成 分	烧失量	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	TiO ₂
含量(%)	40.62	51.76	4.70	1.03	0.84	0.68	0.34	0.07	0.06	0.05

性能和机械强度。

2.2 物理结构

SO₂ 与 CaO 的反应属气体在多孔介质中的气-固两相反应,与固体反应物的结构特别是微观结构密切相关。对脱硫剂结构的研究可以更清楚地认识 SO₂ 与它的反应机理。

经成型机成型后的脱硫剂为片状,厚度为 2mm。其显微结构 (SEM) 示于图 2。可以看到 CaO 晶粒首先构成大小不等的晶粒团,再由这些晶粒团和添加剂、粒接剂一起组成脱硫剂颗粒。在晶粒团中分布着许多小孔,而在晶粒团之间则分布着较大的孔隙。这种大小孔相互交替的分布对气体的扩散和反应极为有利。

表 2 和图 3 是宜昌片状脱硫剂以及组成它的石灰石的构造参数和孔分布。其中折算比孔容积定义为样品中单位质量 CaO 所对应的比孔容积。采用这一参数是因为只有 CaO 参与了固硫反应。可以看到片状脱硫剂的折算比孔容积比石灰石的大,而且其孔分布偏向大孔范围,说明在成型过程中形成了大量的有助于反应气体向脱硫剂内部扩散的通道。

2.3 强度和耐水性

强度是保证脱硫剂有较好运输和贮存性能的参数,而且强度越高,脱硫剂在炉内抗磨损和爆裂的性能也越好。笔者认为建筑材料中用于测量轻骨料材料强度的“筒压强度”可以较好地度量脱硫剂在运输与贮存中抵抗破碎的能力。筒压强度的测量方法示于图 4 中。宜昌片状脱



图 2 宜昌脱硫剂的显微结构(在 900℃ 煅烧 60min)

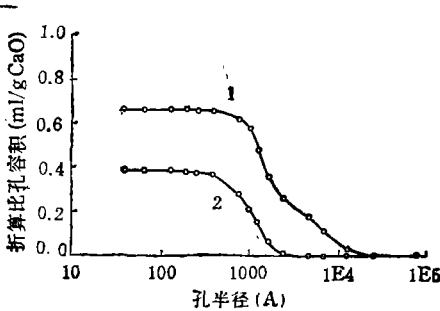


图 3 宜昌脱硫剂及其石灰石的孔分布(在 900℃ 煅烧 60min)

1.宜昌脱硫剂 2.石灰石

硫剂的筒压强度值列于表 3。此外还测定了宜昌片状脱硫剂的抗压强度,其值也列于表 3。

脱硫剂如果能抵抗雨水的浸泡,则将给它的生产和应用带来很大的方便,因此耐水性也

表 2 宜昌脱硫剂及其石灰石的结构参数

样 品	煅烧温度 (℃)	比孔容积 (ml/g)	最大可几孔半径 (μm)	比表面积 (m ² /g)	CaO 含量 (%)	煅烧后 CaO 含量 (%)	折算比孔容积 (ml/gCaO)
宜昌脱硫剂	900	0.482	0.156	5.25	44.18	72.78	0.667
石灰石	900	0.339	0.074	8.98	51.76	86.92	0.39

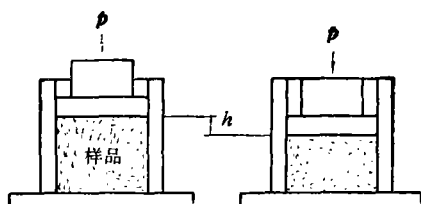


图4 筒压强度的测量方法

表3 宜昌脱硫剂的强度 (kg/cm²)

干料筒压强度	p_{cd}	30.0
湿料筒压强度	p_{cw}	17.6
干湿循环6次后的筒压强度	p_{cc}	28.0
抗压强度	σ	256.25

是脱硫剂的性能指标之一。为此，测定了宜昌片状脱硫剂的两种耐水性指标，一是将脱硫剂完全浸湿后的湿料筒压强度；二是经过浸泡(3h)→烘干→浸泡(3h)6次循环后的干料筒压强度其值见表3。

为了评估 $p_{cd} = 30.0 \text{ kg/cm}^2$ 的意义，做如下计算。测得宜昌片状脱硫剂的自然堆积密度 $\gamma = 860 \text{ kg/m}^3$ 。假设实际应用中堆放高度 $H = 10 \text{ m}$ ，则最低层的压力 p_m 为：

$$p_m = H \cdot \gamma = 10 \times 860 \\ = 0.86 \text{ kg/cm}^2 \ll p_{cd}$$

说明宜昌片状脱硫剂具有极好的抗压强度。

2.4 固硫特性

在如图5所示的固定床反应器中测定了宜昌片状脱硫剂的钙利用率 X_{CaO} 。此项研究的目的在于对脱硫剂的活性进行评估，并可做为后期工业实验的依据。实验所用的样品首先在马弗炉中恒温 900°C 煅烧 60 min ，再放入固定床中进行固硫实验。实验所用的模拟气体成分为： $\text{CO}_2 = 14.6\%$ ； $\text{O}_2 = 4.8\%$ ； $\text{SO}_2 = 0.3\%$ ； $\text{N}_2 = \text{平衡}$ (均为体积比)。根据实验前后样品的重量差按下式可以计算出其钙利用率。

$$X_{CaO} = \frac{0.7 \times (G_2 - G_1)}{G_0 K}$$

其中， G_0 为样品的初始重量 (g)，

G_1 为样品固硫前的重量 (g)，

G_2 为样品固硫后的重量 (g)，

K 为样品中 CaO 的含量。

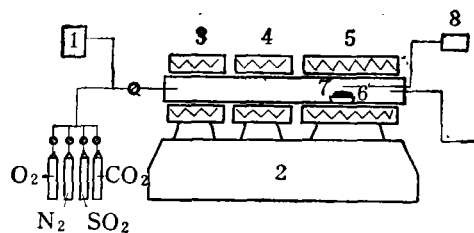
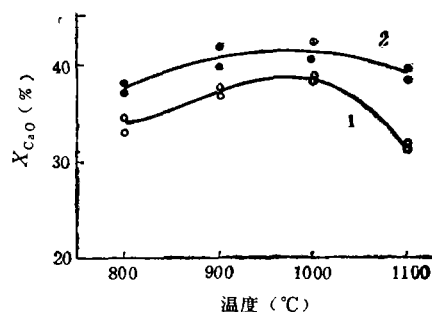


图5 固硫实验台系统简图

1. SO_2 测试仪 2. 加热炉支架 3. 第一级加热炉
4. 第二级加热炉 5. 主加热炉 6. 样品 7. 热电偶
8. 温度控制仪

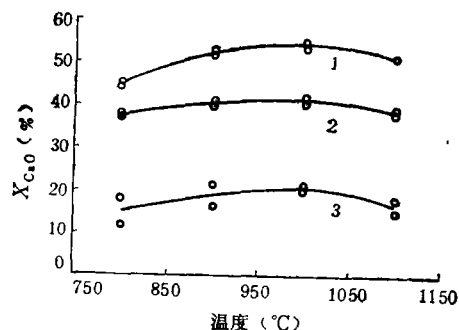
图6 反应温度对宜昌脱硫剂 X_{CaO} 的影响

反应时间=120min $\text{SO}_2 = 3000 \text{ ppm}$

1. 当量粒径=4.75mm 2. 当量粒径=3.6mm

0.7 为 CaO 与 SO_3 的分子量之比。

实验测得的反应温度、 SO_2 浓度和当量粒径对 X_{CaO} 的影响曲线分别示于图6、7、8上。其中当量粒径是指片状脱硫剂颗粒长和宽的算术平均值。从图6中可以看到片状脱硫剂的最佳反应温度为 1000°C ，不同于被公认的石灰石

图7 SO_2 浓度对宜昌脱硫剂 X_{CaO} 的影响

反应时间=120min 当量粒径=3.6mm

1. $\text{SO}_2 = 4500 \text{ ppm}$ 2. $\text{SO}_2 = 3000 \text{ ppm}$

3. $\text{SO}_2 = 1500 \text{ ppm}$

脱硫的最佳温度 850℃, 而且在从 800℃ 到 1100℃ 的范围内均有较高的反应活性. 从图 7 中可以看到随着 SO_2 浓度的降低, X_{CaO} 下降, 特别是在低 SO_2 浓度时, X_{CaO} 下降得很快.

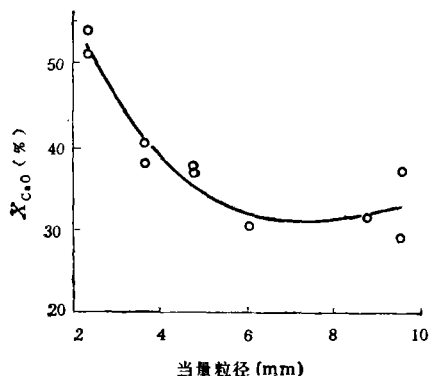


图 8 宜昌脱硫剂的当量粒径对其 X_{CaO} 的影响
反应时间=120min SO_2 = 3000ppm 反应温度=1000℃

在图 8 中, 由于片状脱硫剂的厚度为 2mm, 当其长宽尺寸增大时(当量尺寸 > 6), 颗粒的大小不再对 X_{CaO} 有影响.

3 工业实验

工业实验的目的在于对该片状脱硫剂的实用性能进行检验, 同时也为今后大规模的生产与应用提供依据. 宜昌脱硫剂先后提供给宜昌、济南、柳州等地进行了工业实验. 同时脱硫剂也经受了长途运输和露天堆放的考验. 工业实验的结果列于表 4 中.

从表 4 可见, 对于含硫量较高的煤种, 当 Ca/S 摩尔比 < 1.7 时, 即可使脱硫效率 $> 80\%$, 钙利用率大于 40% , 甚至高达 60% . 当含硫量下降时, 为达到同样的脱硫率, Ca/S 比需要增大, 同时 Ca 利用率也有所下降.

表 4 工业实验的条件及结果

实验时间	实验地点	锅炉	煤种	低位发热量 (KJ/kg)	含硫量 (%)	Ca/S 摩尔比	脱硫效率 (%)	钙利用率(%)
1990 年 2 月	宜昌 造纸厂	6t/h 循环 流化床锅炉	烟煤	15044	6.46	1.31	88.40	59.56
			烟煤	12636	3.72	1.68	82.39	44.16
			褐煤	13865	5.63	1.31	89.78	61.44
1989 年 11 月	山东 化肥厂	10t/h 流 化床锅炉	烟煤	19608	1.91	2.0	68.89	33.17
			烟煤	24173	1.4	2.3	76.3	33.08
1989 年 12 月	柳州 印染厂	10t/h 流化床锅炉	劣质烟煤	12373	4.46	1.22	82.3	57.6
						1.53	93.1	51.8

4 经济分析

与目前开发和使用的脱硫技术相比, 人工钙基脱硫剂的钙利用率为石灰石的 2—3 倍, 从而使投资和成本显著降低. 试验表明每脱除 1 吨 SO_2 投资为 250 元, 约为湿法烟气脱硫的 $\frac{1}{15} - \frac{1}{10}$; 每脱除 1 吨 SO_2 成本为 210 元, 为喷雾干燥脱硫的 $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$, 为型煤脱硫的 $\frac{1}{4}$.

5 结论

(1) 人工片状脱硫剂以石灰石为有效成分, 其生产工艺简单方便.

(2) 成型后的片状脱硫剂的微观结构有利

于 SO_2 等反应气体的扩散, 为提高其活性创造了条件.

(3) 片状脱硫剂具有理想的抗压强度和耐水性.

(4) 固硫实验表明片状脱硫剂的反应活性较石灰石大大提高, 并且具有更高、更宽的温度适应性.

(5) 片状脱硫剂生产线的建立和投运, 以及工业脱硫实验证实了该脱硫剂的技术路线是正确的.

致谢 本课题由国家环保局主持进行. 在研制过程中得到宜昌环保局, 宜昌造纸厂, 宜昌硅酸盐厂, 山东工业大学, 柳州市环保局, 柳州印染厂等单位的大力支持与协助, 在此表示衷心感谢.

Study of Furfural Residue Carbon for Eliminating and Recovering Sulphur Dioxide from Flue Gases. Cai Guangyu et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116023): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(2), 1993, pp. 2—6

A new type of modified active carbon, furfural residue carbon was manufactured with residues in the production of furfural. Its physical and chemical properties were characterized with TPDE, GC-MS, BET, steady and flowstate adsorption, oxidation of SO₂, and compared with those of other commercial active carbons. It was found that the furfural residue carbon possesses a better desulphurization property without the need of adding any active components, and is applicable to the process of desulphurization from flue gas to prepare sulphuric acid. It was supposed that the surface groups composed of hydroxyl and carbonyl are the active centers of SO₂ uptake, and the abundant middle pores are favourable to the diffusion of reactants. The furfural residue carbon made on an industrial scale was examined successfully on a pilot plant capable of treating 5000 Nm³/h flue gas from a coal-combustion power plant, at an inlet temperature of about 70°C and 1500—2500 ppm of SO₂ concentration of flue gas and with a space velocity of 500 h. Stability test was carried out for more than 6000 hours, and it was found that the conversion of SO₂ reached about 70%, the concentration of by-product H₂SO₄ was about 30%wt and no apparent deactivation of the furfural residue carbon was observed. In addition, production cost of the furfural residue carbon is about 40% lower than the commercial active carbon containing iodine component.

Key words: active carbon, flue gas, sulphur dioxide, desulphurization.

Studies on the "Yichang" Synthetic Sorbent for Sulfur Dioxide removal in Fluidized Bed Combustion of Coal. Li Zhijiang et al. (Thermal Engineering Department Tsinghua University, Beijing 100084):

Chin. J. Environ. Sci., 14(2), 1993, pp.

7—10

As an alternative to natural limestone for sulfur dioxide removal in fluidized bed combustion of coal, an advanced synthetic sorbent was developed in Tsinghua University and a pilot manufacture with output of 5000 tons per year has been set up in Yichang city, Hubei province, China. Plant tests were conducted on 3 fluidized bed boilers with steam capacities of 6, 10 and 10t/h under 7 operating conditions. The technique for the production of "Yichang" sorbent is described; the characteristics of "Yichang" sorbent, such as composition, pore size distribution, microstructure, strength, water-tolerance and sulfur capture capacity are demonstrated; and results of plant tests are presented and discussed. Finally, the technology is economically analyzed and compared with other sulfur removal methods.

Key words: sulfur dioxide, limestone, desulfurization, fluidized bed combustion.

Study on Entrapping Agents for Immobilizing Microbial Cell. Jiang Yuhong, Huang Xia and Yu Yuxin (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(2), 1993, pp. 11—15

Entrapping methods with agar, gelatine, calcium alginate, polyvinyl alcohol and acrylamide gels as entrapping agents for immobilizing microbial cell were studied. By comparing their characteristics, calcium alginate and polyvinyl alcohol gels were found to be the most suitable entrapping agents for their high mechanical stability, good mass diffusivity, less toxicity and easiness in entrapping operation.

Key words: immobilized microbial cell, entrapping agent, calcium alginate, polyvinyl alcohol.

Prediction of One-Dimension Distribution of Traffic Noise among Road-Side Buildings with Grey System Model. Zhang Bangjun, Pan Zhonglin et al. (Dept. of Physics, Hangzhou University, Hangzhou 310028):