# 粉煤灰浆中碳酸钙沉淀反应动力学

刘绍银[1], 郝吉明[2](1. 湖北省电力试验研究所环保室, 武汉 430077; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 利用设计的试验装置研究了燃煤电厂粉煤灰浆中碳酸钙沉淀反应动力学. 该试验装置可以有效地完成灰与水的瞬间混合, 并通过设计的特殊真空取样装置完成灰浆的快速取样. 取样完成后, 迅速通过离心、快速密闭过滤措施, 实现灰与水的分离, 从而终止体系中所发生的沉淀反应, 制取清水样品供测试. 采用此法, 首次以粉煤灰浆水相中的总无机碳含量为检测因子, 直接测得了该体系中碳酸钙沉淀反应的动力学数据. 根据动力学数据特征, 提出了能够表征该反应动力学规律的数学表达式, 并经数学推导、计算机拟合求得了针对具体动力学数据的表达式参数.

关键词: 燃煤火力发电厂; 水力除灰系统; 碳酸钙生成反应; 动力学; 防垢
中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0068-03

# The Kinetics of Calcium Carbonate Formation Reaction in Coal-ash Slurry

Liu Shaoyin[1], Hao Jiming[2](1. The Electrical Power Testing and Research Institute of Hubei Province, Wuhan 430077, China; 2. The Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract**: A test device was designed for the study of kinetics of calcium carbonate formation reaction in coal-ash slurry. The device can be used for instant mix of coal-ash and water, rapid vacuum sampling of coal-ash slurry with special design system. After sampling, the separation between coal-ash and water is implemented by the measures of rapid centrifugation and vacuum filtration, in order to prepare the specimen for testing. The kinetics data of calcium carbonate formation reaction in coal-ash slurry was obtained directly by detecting the total inorganic carbon in aqueous phase of coal-ash slurry, for the first time. The mathematics model for these data was put forward, and the parameters for this model were determined by the using of mathematics study and computer simulating.

**Keywords**: coal-fired power plant; ash hydraulic transport system, calcium carbonate formation reaction; kinetics; antiscaling

## 1 水力除灰系统简介

图 1 是燃煤电厂中典型的水力除灰系统[1]. 在这一系统中流动的介质是煤经燃烧后形成的粉煤灰与水混合形成的灰浆. 在灰浆体系中, 由于粉煤灰当中游离氧化钙和碱性物质的溶出, 使灰浆体系水相中碳酸盐平衡发生移动, 从而使体系中发生碳酸钙沉淀反应[2]. 该反应影响着灰场排水的 pH 值大小, 同时它也直接影响到冲灰管道的结垢状况. 因此, 该反应动力学的研究对于控制灰场排水的 pH 值和预防冲灰管道结垢具有重要的意义.

灰浆体系中碳酸钙沉淀反应的一个明显特点是反应过程中伴随有灰中的游离氧化钙溶出[2,3]. 正是如此, 使碳酸钙沉淀反应动力学研究变得困难. 研究该反应动力学的另一个困难是灰浆试验难于进行, 无法直接检验灰浆体系中的碳酸钙沉淀反应过程. 以往的研究[2,3]都避

基金项目: 原电力部重点科研项目
作者简介: 刘绍银(1961~ ), 男, 高级工程师, 现为清华大学同等学历博士生, 主要研究方向为电力工业环境保护.
收稿日期: 1999-11-16

开了直接检测反应过程, 而试图从理论上使该问题得到解决. 但至今尚没有一个能表征该反应动力学规律的理论可供使用[4]. 本文从改善试验方法入手, 直接测得了灰浆中碳酸钙沉淀反应的动力学数据. 在此基础上, 利用数学手段获取了表述动力学数据特征的数学表达式. 从而为进一步的应用奠定了基础.

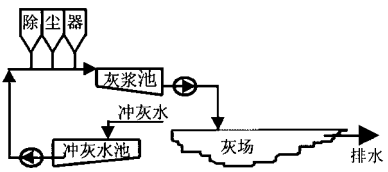


图 1　水力除灰系统示意图

## 2　试验方法

### 2.1　试验装置

试验是在图 2 所示的特定装置上进行的. 该装置主要有如下 3 部分组成.

(1) 灰浆的混合搅拌　它由一个有效容积为 2L 的球形反应器和 1 台可调速的恒速搅拌器组成. 该部分可完成在要求温度下, 灰与水在某一指定时刻开始混合并搅拌, 一直到整个试验过程结束.

(2) 灰浆的取样　本试验中所用取样装置可在几秒钟内完成取样.

(3) 制样　该装置上采用的制样部分可在取样后, 立即中止反应, 并在不到 1 min 的时间内制得清水样品.

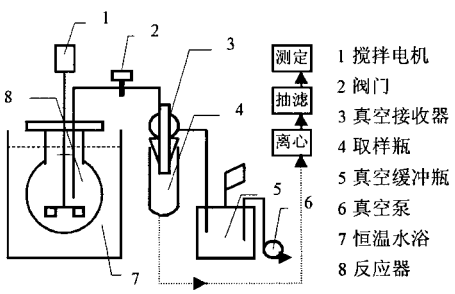


图 2　试验装置

### 2.2　检测因子

在水中研究碳酸钙动力学常通过监测水中钙含量的变化情况来进行. 对于灰浆系统来说, 其中碳酸钙沉淀过程还同时伴随着灰颗粒中游离氧化钙向水中的溶出过程. 因此, 在灰浆系统中, 检测其中钙含量不能代表其碳酸钙沉淀行为. 事实上, 在封闭条件下, 灰浆水相中 TIC 含量仅受碳酸钙沉淀过程的影响. 故可选取 TIC 作为检测因子来研究灰浆中碳酸钙沉淀反应动力学.

## 3　结果与讨论

### 3.1　试验结果

分别从不同电厂取得飞灰样品, 与不同水质的水进行试验. 表 1 中灰浆代号的第一个字母 H、Q、J 代表 3 个不同的电厂, 后面的字母和数值代表不同水质. 按照上述试验方法进行试验所得到的碳酸钙沉淀反应动力学数据列于表 1 中.

表 1　几种灰浆碳酸钙沉淀动力学数据

| 时间 | 总无机碳含量[1)]/mg·L$^{-1}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| /min | HF5 | QF5 | JE3 | JE5 | JF5 |
| 0 | 314 | 314 | 314 | 314 | 314 |
| 0.5 | 188 | 143 | 85 | 219 | 138 |
| 1 | 135 | 100 | 53 | 123 | 65 |
| 2 | 72 | 52 | 22 | 26 | 35 |
| 3 | 50 | 25 | 9 | 14 | 25 |
| 4 | 29 | 21 | 11 | 16 | 20 |
| 5 | 22 | 18 | 16 | 13 | 19 |
| 6 | 24 | 20 | 6 | 14 | 18 |
| 7 | 24 | 19 | 6 | 19 | 23 |
| 8 | 23 | 16 | 6 | 22 | 25 |
| 10 | 17 | 21 | 17 | 13 | 27 |

1) 总无机碳含量以 $CO_2$ 计.

### 3.2　数据拟合

为了分析这些动力学数据的变化规律, 以选取恰当的拟合公式, 可将表 1 中的数据以总碳含量为纵坐标, 以取样时间为横坐标作图. 图 3 给出了灰浆代号为 HF5 的试验结果, 其余几组数据的变化趋势与图 3 一致.

从图 3 中数据的变化趋势可以看出, 灰浆的总碳含量先是随时间急剧下降, 经过一定的时间后, 不再下降而是趋于某一稳定值. 根据数据的这些特征, 可用指数函数或幂函数进行拟合尝试. 试算结果表明, 幂函数更能体现该类数据的变化特点. 若以 $C_t$ 和 $t$ 分别表示灰水中的 TIC 总碳含量和时间, 单位分别为 mg/L (以

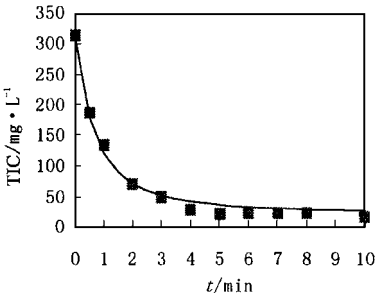


图 3 试验数据与拟合曲线的对比

$CO_2$ 计) 和 min, 则通过下式可描述表 1 中的动力学数据.

$$C_t = a(t + b)^c + d \quad (1)$$

式中, $a, b, c, d$ 是待定常数.

为了减少式(1) 中待定常数个数, 对其作如下讨论:

(1) $t \to 0$ 的极限情况

将式(1) 两边取 $t \to 0$ 极限, 得式(2),

$$\lim_{t \to 0} C_t = ab^c + d \quad (2)$$

式(2) 的左端在实际试验中, 相当于灰水 TIC 含量初始值 $C_{t0}$. 这是一个已知数据, 故有:

$$C_{t0} = ab^c + d \quad (3)$$

(2) $t \to \infty$ 时的情况

当用式(1) 描述图 3 中数据的变化趋势时, 指数 $c$ 必定小于零. 所以有:

$$\lim_{t \to \infty} C_t = d \quad (4)$$

式(4) 左端在图 1 上表示动力学曲线趋于稳定时的 TIC 含量. 此值可由试验数据趋于稳定后一段时间内, 测定灰浆中 TIC 含量的算术平均值取得, 若设此值为 $C_{t\infty}$, 则有

$$d = C_{t\infty} \quad (5)$$

联合式(1), (3), (5) 可得:

$$C_t = (C_{t0} - C_{t\infty}) \cdot \left(\frac{t}{b} + 1\right)^c + C_{t\infty} \quad (6)$$

式中, $C_{t0}$, $C_{t\infty}$ 皆为已知数, 为方便起见, 记 $C_{t0} - C_{t\infty} = A$、$C_{t\infty} = d$; $b, c$ 为待定常数. 这样, 便可很方便地用式(6) 对表 1 中每组动力学数据进行拟合.

采用 Gauss-Newton 法, 可用式(6) 对每组试验数据进行非线性拟合. 这一过程是通过计算机来完成的. 表 2 列出了各组数据的拟合结果. 所选数学表达式能够很好地拟合所测得的动力学数据. 在实际的计算机拟合过程中发现, 通过调整参数 $b$ 和 $c$ 的初值, 可以有效地改变曲线的特征, 从而使数据得到很好地拟合.

表 2 各组动力学数据的曲线拟合结果

| 灰浆代号 | $A$ | $b$ | $c$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|
| HF5 | 2.908E+02 | 1.400E+00 | -2.010E+00 | 2.317E+01 |
| QF5 | 2.948E+02 | 1.100E+00 | -2.200E+00 | 1.917E+01 |
| JE3 | 3.045E+02 | 8.000E-01 | -2.500E+00 | 9.500E+00 |
| JE5 | 3.005E+02 | 2.000E+00 | -3.000E+00 | 1.350E+01 |
| JF5 | 2.950E+02 | 8.000E-01 | -2.000E+00 | 1.900E+01 |

## 4 小结

(1) 所设计的试验装置能够完成灰与水的快速混合、灰浆快速取样和制样, 可以满足测试灰浆中碳酸钙沉淀反应动力学的要求.

(2) 首次以灰水体系的总无机碳含量为检测因子, 通过直接测试灰浆当中碳酸钙沉淀反应的变化获取了反应的动力学数据.

(3) 研究中采用的动力学数据拟合式是有效的. 用它对试验数据进行拟合可以取得较好的拟合效果.

参考文献:

1 林建明. 火力发电厂除灰. 北京: 水利电力出版社, 1985.
2 刘绍银. 燃煤火力发电厂冲灰管道成垢过程研究. 湖北省电机工程学会学报, 1987, (1): 37~45.
3 杨璋等. 火电厂水力除灰管道防垢、除垢专集. 江苏电力, 1982, (5): 1~127.
4 刘绍银, 郝吉明. 燃煤火电厂闭路除灰系统结垢及其防治的研究现状. 环境工程, 1999, **17**(2): 61~65.