

神木煤钙基矿物高温自身脱硫特性的研究

宋玉宝, 章明川, 范卫东, 于娟

(上海交通大学 能源工程系, 上海 200240)

摘要: 在管式炉上进行高温固硫产物 CaSO_4 的生成和分解实验表明, 低于 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 氧化气氛条件下 CaSO_4 基本不分解, 还原性气体 CO 能够降低 CaSO_4 的分解温度到 $1\ 060\ ^\circ\text{C}$ 左右。在沉降炉上进行的神木煤燃烧试验显示其自身所含有的钙基矿物能够脱除烟气中的部分 SO_2 。

关键词: 自身脱硫; 钙基矿物; 沉降炉; 反应温度; 还原性气氛

中图分类号: TQ533.1 文献标识码: A

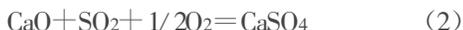
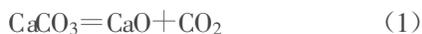
1 引言

钙基脱硫剂在工业脱硫中应用广泛, 而煤自身含有的钙基矿物对固硫的影响也日益引起重视。大量实验研究结果表明^[1], 不加脱硫剂时煤粉燃烧过程中 SO_2 的排放不仅取决于煤中硫含量, 而且取决于煤中钙基矿物的含量。数据统计^[2]发现煤中钙的含量与煤灰中 SO_3 有线性关系, 表明煤中钙能有效地固硫。上海地区大量燃用的神木煤富含钙基矿物, 且本身硫含量较低, 为了充分利用这些碱性矿物来控制 SO_2 的排放, 提出了炉内钙基矿物自身脱硫和炉后煤灰增湿活化脱硫工艺。本文仅就神木煤高温自身脱硫特性进行实验研究。

2 高温脱硫理论分析

2.1 脱硫反应

煤粉燃烧过程中所含有的钙基矿物(以 CaCO_3 为主)高温煅烧分解生成多孔 CaO 颗粒, 与烟气中 SO_2 反应生成以 CaSO_4 为主的脱硫产物, 从而达到固硫目的, 其化学反应式如下:



Burdett 和 R. T. Yang^[3] 等人认为 SO_3 和 CaSO_3 都有可能是高温脱硫反应的中间产物, 但至今尚未定论。

神木煤自身钙基矿物脱硫机理比较复杂, 其反应可分为以下几个过程:

(1) 煤粉燃烧中硫化物被氧化分解成 SO_2 释放出来, 同时钙基矿物高温分解生成 CaO 。

(2) CaO 颗粒表面的 SO_2 首先参与反应。

(3) 烟气中 SO_2 向 CaO 颗粒表面的扩散, 到达表面时发生反应。

(4) SO_2 气体通过硫化产物层的扩散, 与颗粒内部的 CaO 反应。

Muzio 和 Offer^[4] 认为硫化反应在 $0.4 \sim 1.5\ \text{s}$ 内受 SO_2 在气体中的扩散和在表面的反应控制, 适合颗粒停留时间短的煤粉炉; 此后产物层的扩散占优势, 适合循环流化床反应器。

2.2 硫化反应影响因素

煤粉炉内的脱硫过程不仅取决于化学反应, 而且取决于脱硫剂的物理特性和运行工况, 如钙与硫比、 CaCO_3 的分解、反应温度、停留时间、反应气氛和 CaO 的存在形式等因素。东胜神木煤中 CaO 含量为 2.50% , 其钙与硫比高达 5.40 , 其影响可不予考虑。 CaCO_3 在 $825\ ^\circ\text{C}$ 开始分解, 在煤粉炉内 $0.2\ \text{s}$ 即可分解完全, 因而 CaCO_3 的分解不是硫化反应的控制环节。Heap^[5] 等人认为石灰石经历瞬间高温(大于 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$)再降至 $900\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 得到的 CaO 活性较好, 同时 Ingemar^[6] 认为在 $2\ \text{s}$ 内石灰石煅烧过程中 CaO 的烧结带来的影响微弱; 而温度影响硫化产物的生成和再分解, 还原性气氛和未燃尽的焦炭能够促进 CaSO_4 的分解, 停留时间则影响到煤的燃尽程度、煤中硫的析出及硫化反应的进程, 因此本研究只考虑反应温度、气氛及停留时间对神木煤高温自身脱硫的影响。

3 CaSO_4 的生成与分解规律研究

高温下硫化产物以 CaSO_4 为主, 温度和气氛对

收稿日期: 2000-08-15; 修订日期: 2000-10-23

基金项目: 上海电力公司科技基金资助项目(990012)

作者简介: 宋玉宝(1972-)男, 山东青岛人, 上海交通大学在读博士研究生

Copyright © China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

CaSO_4 的生成与分解影响显著, 本文从热力学和实验两方面做了分析研究。

3.1 热力学分析

低于 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 有水参与的情况下 CaO 才与 SO_2 发生反应, 一旦水分消失, 反应即停止, 那么在高温下又如何呢? 根据文献[7]对反应(2)的反应自由焓进行了计算, 结果见表 1。

表 1 反应(2)的自由焓随反应温度的变化

温度/ $^\circ\text{C}$	950	1 050	1 150	1 250	1 300
自由焓 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-239.8	-216.4	-193.0	-163.6	-152.0

在 $950\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 反应自由焓 $\Delta G < 0$, 且随温度升高其绝对值减小, 说明该反应能够向右进行, 但随温度升高反应驱动力减弱, 而且该反应是放热反应, 过高的温度不利于正反应的进行, 后面的实验也验证了这点。

3.2 CaSO_4 的生成实验研究

反应热力学分析只表示反应的可能性, 要了解反应的宏观规律, 还必须对其进行实验分析。为此在管式炉内, 把纯 CaO 堆放在瓷舟上, 通入 SO_2 气体, 在氧化气氛和 5 min 反应时间内, 在不同的加热温度下做了实验, 结果见图 1。

在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CaO 对 SO_2 气体的吸收量达到最

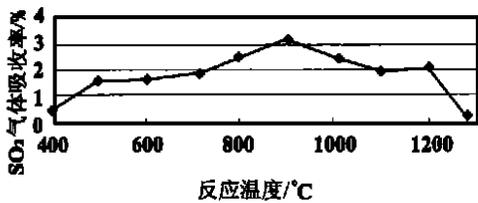


图 1 反应温度对硫酸钙生成的影响

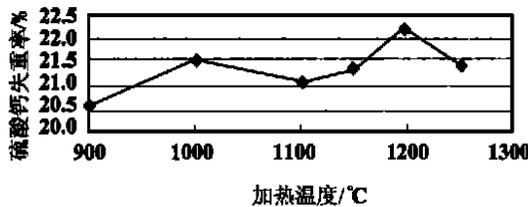


图 2 温度对 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解的影响

高值。在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时随温度升高, 反应速率提高有利于反应的进行; 而超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由于反应的驱动力降低、放热反应受温度升高及高温下 CaO 晶粒表面烧结等因素的影响, 反应速率减小。

3.3 硫酸钙分解实验研究

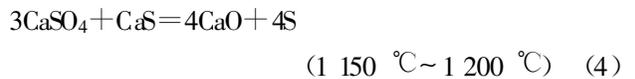
固硫产物高温下再分解释放出 SO_2 是高温脱硫效率较低的重要原因, 诸多研究表明硫酸钙的分解是十分复杂的物理化学过程, 温度和气氛等对其影响显著。

3.3.1 温度的影响

温度影响了 CaSO_4 的分解, 但关于 CaSO_4 的开始分解温度各文献提供的数据相差很大, 文献[8]认为在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CaSO_4 才缓慢分解, 文献[9]则指出 CaSO_4 在 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 即开始分解, 究其原因是反应气氛不同。在管式炉内氧化气氛下, 进行的纯化学试剂 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分解实验结果如图 2 表明, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度, 5 min 反应时间内 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失重率维持在 21% 左右, 试剂本身含有的结晶水含量高达 20.91%, 即煅烧失去的仅是结晶水和极少量的杂质, CaSO_4 在 $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化气氛下几乎没有发生分解。

3.3.2 还原性气氛对 CaSO_4 分解的影响

还原性气氛对 CaSO_4 分解影响的研究较晚, Muller 以碳为还原介质研究了硫酸钙高温下的分解反应, 发现焦炭能大幅度降低分解温度和提高分解速率, 其主要反应如下:



近年来进一步的研究发现焦炭与 CaSO_4 的反应首先是 C 气化成 CO, 然后 CO 再与 CaSO_4 反应。文献[10]说明分析纯 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0.15$ 和 $1\ 060\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 在 5 min 内分解率达到 31.8%。

Whealock^[11] 在流化床反应器上的研究说明, 提高还原性气体浓度能够促进硫酸钙的分解速率。鉴于此, 可认为神木煤在燃烧初期, 由于颗粒表面存在大量的 CO 气

体, 生成的硫酸钙发生分解, 因此高温自固硫发生在煤粒燃烧后期, 为了提高煤灰中 CaO 与烟气中的 SO_2 反应率, 应尽可能延长煤灰的有效停留时间。

4 神木煤的高温自脱硫特性研究

前面的实验是在堆积状态下进行的, 这与煤粉炉内的反应条件相差很大, 为此选取粒度为 $48\sim 63\ \mu\text{m}$ 的神木煤颗粒做样品(工业分析见表 2), 用 CLS 型库仑定硫仪对煤中硫的析出特性和用垂直沉降炉对高温钙基矿物自身脱硫特性进行了实验。

表 2 神木煤的工业分析及硫含量

水分	挥发分	灰分	固定碳	CaO 含量	硫含量
5.17%	6.49%	38.9%	50.95%	2.50%	0.528%

4.1 煤中硫析出特性研究

煤中硫的析出是一个复杂的物理化学过程,直接影响到高温脱硫的效果。神木煤中硫的存在形态是确定的,硫的析出主要受时间和温度的影响。

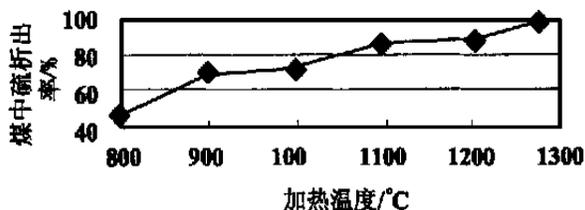


图 3 温度对硫析出的影响

图 3 和图 4 分别为不同温度和时间下硫析出的实验结果。实验是在管式炉内氧化气氛下进行的,反应时间为 5 min。图 3 显示低温下硫的析出量较低,而在 1 280 °C 时硫几乎完全析出,说明神木煤中分解温度高的无机硫的含量较多,低于 1 000 °C 时这部分硫没有反应。此外在低温下钙基矿物能够固定更多的硫(硫化反应的合适温度为 800 °C ~ 950 °C),而高温下煤中无机硫氧化分解充分和硫化反应减弱等原因使析出的 SO₂ 较多。图 4 是在 1 200 °C 时进行的实验,开始一段时间内煤中硫释放较快,200 s 达到 80%,此后增加很少,这是由于有机硫和部分易氧化的无机硫容易析出,同时也表明了钙基矿物的自固硫作用。

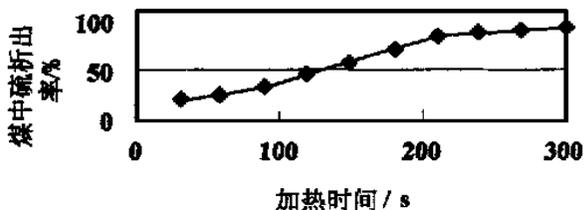


图 4 时间对硫析出的影响

4.2 神木煤高温自脱硫特性研究

4.2.1 实验装置

本文作者用垂直沉降炉模拟真实燃烧条件,对影响神木煤自固硫作用的燃烧温度和停留时间进行了实验研究。实验装置为套管式垂直沉降炉,其结构如图 5。经过筛分的煤粉试样经微量针管式给粉

机控制,由少量载气带入高温反应炉,该装置能够满足量少而均匀的实验要求;煤灰由取样枪收下,用 CLS 型库仑定硫仪测定其硫含量及用马弗炉测定煤灰中没有燃尽的碳含量。

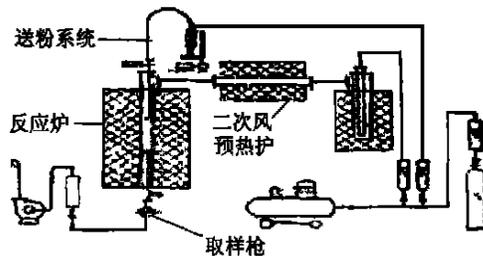


图 5 沉降炉系统图

4.2.2 煤灰中的碳含量分析

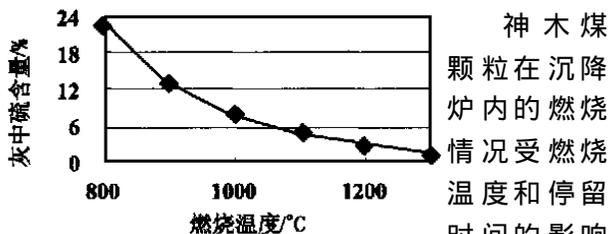


图 6 不同温度下没有燃尽的碳含量很大,从图 6 煤灰中没有燃尽的碳含量的情况看,在 1.8 s 的停留时间内,碳含量从 800 °C 的 22.6% 下降到 1 300 °C 的几乎完全燃尽,前面的分析说明煤粉的燃烧情况对硫化反应的影响很大,为提高神木煤自身脱硫效果应根据实际要求合理组织燃烧温度和停留时间。

4.2.3 钙基矿物自身脱硫特性分析

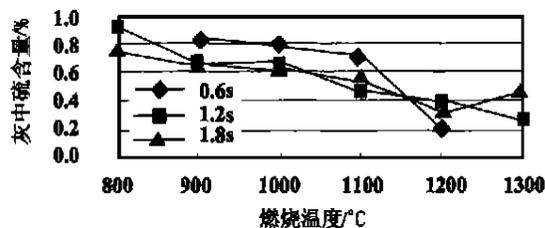


图 7 灰中硫含量受燃烧温度和停留时间的影响

图 7 是不同燃烧温度和停留时间下得到的灰中硫含量的测定值,它反映了实验工况对煤粉自身钙基矿物脱硫性能的影响。相同停留时间下,灰中硫含量随燃烧温度升高逐渐减少;在相同燃烧温度,低于 1 000 °C 的工况下,随停留时间增加,灰中硫含量

(下转第 608 页)

$$C = \frac{4.561}{\ln \theta} + 5.108 \sin 2\theta \quad (16)$$

上式和本文中数据的拟合情况较好(图7)。通过式(15)和式(10)的相互迭代,能较好地预测本文的实验结果(图5和图6)。

对于 Wallis 的粘性控制区 ($Re < 3$), 本文涉及的管内流动不存在这种特性。图7中同样给出了 Wallis 的结果。

7 结论

(1) 针对空气—水系统建立了基于物理概念上的 Taylor 气泡漂移速度动量分析机理模型。给出滞止空气—水系统中 Taylor 气泡漂移速度的预测公式(10)。

(2) 详细测定了 $D = 40 \text{ mm}$ 管内, 三个管倾角, 不同含水率条件下, 滞止油水混合物中 Taylor 气泡上升漂移速度。引用 Wallis 关于多相流体的流动分类方法和概念, 给出不同流动区域油水混合物中

Taylor 气泡漂移速度的半经验预测模型。对于油水乳液, 当 $\beta \leq 0.3$ 时, Taylor 气泡的漂移速度处于惯性力和粘性交织控制区, 流动极为复杂, 利用式(10)和式(15), 联合迭代给本文的实验数据作出了较合理的预测。 $0.3 < \beta < 1$ 时, 此时 $Re > 2000$, 流动处于惯性力控制区, 式(10)的预测结果与本文的数据相吻合。

参考文献:

- [1] DAVIES R M, TAYLOR G I. The mechanism of large bubbles rising through liquids in tubes[J]. *Proc R Soc London*, 1950, A200(4): 375—390.
- [2] 王跃社. 垂直及倾斜上升管内油气水三相弹状流流动特性的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1998.
- [3] WALLIS G B. One dimensional two-phase flow[M]. New York: Mc Graw Hill, 1969.
- [4] ZUKOSKI E E. Influence of viscosity, surface tension and inclined angle on motion of long bubble in closed tubes[J]. *J Fluid Mech*, 1996, 25(5): 821—837.

(何静芳 编辑)

(上接第600页)

依次减少, 高于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 灰中硫含量随时间延长有不同程度的增加。这是由煤中无机硫化物的释放和钙基矿物的硫化反应同时起作用引起的, 低温下煤中无机硫化物的释放起主要作用, 延长停留时间提高其释放率, 高温下钙基矿物的固硫作用占优势, 增加停留时间能够提高钙基矿物的转化率。

5 结论

(1) 燃烧温度、停留时间和反应气氛对钙基固硫产物 CaSO_4 的生成和分解影响显著。

(2) 神木煤钙基矿物高温下能够脱除烟气中部分 SO_2 。

(3) 神木煤钙基矿物脱硫主要发生在煤粉燃烧后期, 即煤灰中的 CaO 起脱硫作用。

参考文献:

- [1] 史学锋, 冯波. 流化床煤燃烧中的脱硫研究综述[J]. 电站系统工程, 1998, 14(6): 18—22.
- [2] 熊友辉. 煤中钙基矿物的自脱硫作用. [J] 电站系统工程, 1998,

14(2): 40—42

- [3] YANG R T, SHEN M S. Fluidized-bed combustion of coal with lime additive catalytic sulfation of lime with iron compounds and coal ash [J]. *American Chemical Society*, 1978 12(8): 950—959.
- [4] MUZIO L J, OFFEN G R. Assessment of dry sorbent emission control technologies Part1. Fundamental processes[J]. *Air Pollut Control Assoc* 1987(37): 642—654.
- [5] HEAP M. Energy and Environmental Research. Corp[M]. Irvine, Cal, 1983.
- [6] WUYIN WANG, INGEMAR. Modeling of high-temperature desulfurization by Ca-based sorbents[J]. *Chemical Engineering Science* 1998, 53(11): 1973—1989.
- [7] TURKDOGEN E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology[R]. New York: Academic Press, 1980.
- [8] 戴长文. 硫酸盐热分解温度的原子势标度[J]. 化学通报, 1986, 49(11): 37—40, 63.
- [9] GRUNCHAROV IV, PELOVSKI Y. Effect of some additive on the thermochemical decomposition of phosphogypsum[J]. *Gypsum & Lime*, 1986(205): 385—388.
- [10] 周松林, 胡道和. 磷石膏分解工业反应动力学的研究[J]. 化肥工业, 1994, 21(2): 16—23.
- [11] WHEELOCK T D. Sulfuric acid from calcium sulfate[J]. *Chemical Engineering Progress* 1968, 64(11): 55—60.

(渠源 编辑)

PFBC 中试电站煤添加和灰排放技术 = **Coal Feeding and Ash Discharge Technology in a PFBC (Pressurized Fluidized Bed Combustion) Pilot Power Plant** [刊, 汉] / XIONG Yuan-quan, SHEN Xiang-lin, ZHANG Ming-yao, ZHENG Shou-zhong, et al (Education Ministry Key Lab of Clean Coal-based Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)— 591 ~ 593, 597

The specific feature of pressurized fluidized bed combustion (PFBC) technology itself has led to the pneumatic transport technology becoming an effective means of continuous and stable feeding and discharge of solids for the above-cited technology. The authors have under a boiler pressure of 0.6 MPa investigated the effect of the location of gas nozzle in a pneumatic coal transport system injector (without a diffuser tube) and solid/gas ratio on the pneumatic transport stability. Also investigated were the characteristics of continuous pneumatic transport of ash under a boiler pressure of 0.6 MPa. Through the experimental investigation it has been found that in the coal transport system the mass flow rate of materials is closely related to the geometric parameters of the injector and the ash transport system can ensure a continuous and stable operation under a relatively high solid/gas ratio ($\mu \geq 3$). **Key words:** pressurized fluidized bed combustion, pneumatic transport, solid/gas ratio

声空化场下纳米颗粒对沸腾传热影响的实验研究 = **Experimental Study of the Effect of Nanometer Granule on Boiling Heat Transfer in an Acoustic Cavitation Field** [刊, 汉] / ZHOU Ding-wei, LIU Deng-ying (Institute of Engineering thermophysics under the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100022), MA Chong-fang (College of Environmental and Energy Engineering under the Beijing Polytechnic University, Beijing, China, Post Code: 100022) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)— 594 ~ 597

With nanometer granule-added acetone serving as a working fluid an experimental study was performed for the first time to investigate the effect on the boiling heat transfer in a horizontal circular tube of a variety of factors. The factors include orientation and intensity of acoustic cavitation field, fluid subcooling degree, concentration of nanometer material and light irradiation, etc. In addition, the relevant mechanism is also analyzed. **Key words:** acoustic cavitation, nanometer granule, boiling heat transfer, hysteresis

神木煤钙基矿物高温自身脱硫特性的研究 = **A Study of High-temperature Self-desulfurization of Calcium-based Mineral in Shenmu Coal** [刊, 汉] / SONG Yu-bao, ZHANG Ming-chuan, FAN Wei-Dong, et al (Energy Engineering Department, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)— 598 ~ 600, 608

The generation and decomposition experiment of high-temperature desulfurization product CaSO_4 on a tubular furnace indicates that at an oxidizing atmospheric condition with a temperature lower than 1250°C a decomposition of CaSO_4 will basically not occur. A reducing gas CO can lower the decomposition temperature of CaSO_4 to about 1060°C . The Shenmu coal combustion experiment performed on a drop tube furnace shows that the calcium-based mineral in the coal can partially remove SO_2 in the flue gases. **Key words:** self-desulfurization, calcium-based mineral, drop tube furnace, reaction temperature, reducing atmosphere

燃煤固体产物中元素分布特征 = **Distribution Characteristics of Elements in Burned Coal Solid Products** [刊, 汉] / SUN Jun-ming, SUN Zhi-kuan, YAO Qiang, et al (Thermal Energy Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)— 601 ~ 603

Through the use of element analysis methods, such as neutron activation analysis and atomic emission spectrometry, etc an investigation is conducted of the elements distribution in typical low-calcium and high-calcium burned coal solid products. The results of the investigation indicate that sulfur-affinity element and organically bonded-state elements (As, Se,