

粉煤灰在燃煤锅炉烟气脱硫中的应用

李 婷^{1,2,3}, 肖翠微^{1,2,3}, 张 鑫^{1,2,3}, 宋春燕^{1,2,3}, 王乃继^{1,2,3}

- (1. 煤炭科学研究总院 节能工程技术研究分院, 北京 100013;
2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘要: 简述了大气中 SO_2 污染物的排放现状, “十二五”期间的减排目标及粉煤灰的结构特性。介绍了国内外复合型粉煤灰脱硫剂的制备工艺、脱硫工艺及机理、工业应用状况等, 论述了燃煤锅炉自身粉煤灰直接用于尾部烟气的干法或半干法脱硫工艺的研究现状。对粉煤灰脱硫剂在烟气脱硫技术方向的应用前景进行了展望。

关键词: 粉煤灰; 烟气脱硫; 燃煤锅炉

中图分类号: X701.3; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)05-0082-03

Application of fly ash in coal-fired boiler flue gas desulfurization

LI Ting^{1,2,3}, XIAO Cuiwei^{1,2,3}, ZHANG Xin^{1,2,3}, SONG Chunyan^{1,2,3}, WANG Naiji^{1,2,3}

- (1. Energy Conservation and Engineering Technology Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources
(China Coal Research Institute), Beijing 100013, China;
3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control
(China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: Overview the domestic SO_2 emissions status and its reduction targets during the "Twelfth Five - Year Plan" period, as well as the structure characteristics of fly ash. Introduce the preparation and desulfurization process, desulfurization mechanism, industrial application of composite fly ash desulfurizer at home and abroad. Investigate the dry or semi dry flue gas desulfurization technologies, which directly use fly ash from coal-fired boiler as desulfurizer. Look forward to the application prospect of fly ash desulfurizer in flue gas desulfurization.

Key words: fly ash; flue gas desulfurization; coal-fired boiler

0 引 言

当前中国 SO_2 排放量居世界第一, 已连续几年

超过 2000 万 t, 其中 2012 年为 2117.6 万 t。中国 SO_2 最主要来源是煤炭的燃烧, 据统计, 每年由燃煤产生的 SO_2 占 SO_2 年排放总量的 80% 以上, 造成严

收稿日期: 2013-08-06 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2012DFA60860)

作者简介: 李 婷(1982—), 女, 山东菏泽人, 工学硕士, 主要从事煤粉工业锅炉烟气净化技术研发工作。E-mail: tingli_2008@126.com。

引用格式: 李 婷, 肖翠微, 张 鑫, 等. 粉煤灰在燃煤锅炉烟气脱硫中的应用[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 82-84.

重的环境污染。“十二五”期间,政府明确提出到2015年 SO_2 排放总量控制在2086.4万t。因此燃煤锅炉行业的减排压力巨大。当前,烟气脱硫是燃煤锅炉 SO_2 防治的主流方法,因此,研发和应用性价比高的烟气脱硫剂和脱硫技术尤为重要。

煤粉灰是燃煤锅炉燃烧后产生的尾部烟气经除尘后捕集得到的细灰,是一种可以回收利用的固体废弃物^[1]。与发达国家的高回收利用率(平均70%以上)相比,中国粉煤灰的利用率普遍偏低(约30%)。从微观结构上看,粉煤灰是由许多微小的固体颗粒组成且具有一定孔隙结构的多孔物质,孔隙率为60%~75%,比表面积一般为 $25 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$;其化学组分中含有一定量的碱性氧化物,如 CaO 、 MgO 等。粉煤灰具有的物化特性为其用于烟气脱硫提供了可能。本文主要介绍粉煤灰在烟气脱硫方面的技术研发及应用现状。

1 煤粉灰烟气脱硫的间接应用

1.1 粉煤灰吸收剂的制备

1.1.1 粉煤灰与钙剂反应

20世纪80年代有研究者利用粉煤灰和钙剂消化制备脱硫吸收剂。与传统钙基吸收剂相比,该法制备的脱硫剂表面积大, CaO 利用率大大提高,改善了单一钙基脱硫剂的脱硫效果,脱硫率得到提高。

Ueno利用 CaO 、 CaSO_4 及粉煤灰经消化制备了脱硫吸收剂并在干法烟气脱硫中进行了性能实验。结果显示吸收剂在较高温度和较低湿度范围内均具有较好的脱硫效果。

Paolo Davini^[2]用粉煤灰和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制备脱硫吸收剂。结果显示脱硫剂的脱硫效果优于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。最佳制备工艺条件:粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量比为12:1,液固比为20:1,反应温度 60°C ,反应时间4h,反应产物比表面积达 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。粉煤灰的一些性质对复合脱硫剂的性能具有一定影响,当粉煤灰中 SiO_2 含量较高且粉煤灰粒度较细时,吸收剂有较大的比表面积。

陆永琪^[3]通过试验得到,粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在质量比为10:1,消化温度 90°C ,反应12h的制备条件下,粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液发生水合作用,生成物的脱硫活性比纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 提高5倍。经过X衍射后发现,产物中含有大量脱硫活性物——水合

硅酸钙,分析认为粉煤灰在水相中溶出了 SiO_2 并与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生了火山灰反应。

1.1.2 粉煤灰与其它试剂反应

Anand Srinivasan等^[4]发现用粉煤灰和 NaOH 制得的沸石对 SO_2 有一定的吸附作用。陆靓燕等^[5]采用热法对粉煤灰进行改性制备脱硫吸附剂,主要反应过程是将粉煤灰与 Na_2CO_3 在 850°C 下高温熔融,生成物冷却后加入盐酸酸解。制备的吸附剂孔隙率为76.4%,BET比表面积 $48.6 \text{ m}^2/\text{g}$,具有一定的 SO_2 吸附性能。

1.2 烟气脱硫技术及工艺的应用

粉煤灰干式脱硫是在脱硫塔中用复合脱硫剂(以粉煤灰、石灰及石膏为原料制备得到)脱除烟气中 SO_2 的一种简单、实用的脱硫工艺,反应后的脱硫灰可作为石膏原料回收利用。据报道,该工艺已在日本发电厂完成了工业规模级试验并建成了烟气脱硫的工业装置^[6]。

ADVACATE工艺是利用粉煤灰和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合制备的高活性水合硅酸钙作为脱硫剂,喷入烟道进行脱硫。该脱硫剂具有较高的比表面积,一般大于 $20 \text{ m}^2/\text{g}$,持水性较好,易与 SO_2 反应。该工艺在美国一家电厂的10 MW脱硫示范系统上进行了试验,脱硫效率最高可达89%^[7]。

LILAC脱硫工艺的工作原理是吸收剂以浆液形式在喷雾塔内雾化后与烟气接触,蒸发冷却烟气,同时吸收 SO_2 ^[8-9]。该吸收剂制备工艺有2种:一种是将飞灰、石灰、石膏或再循环灰按一定比例混合($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量分数50%)后在 95°C 水中消化15min,搅拌成浆液吸收剂,经脱水干燥即成粉状吸收剂;另一种是混合消化15min后不再搅拌,但原料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比例提高到85%,目的是降低制备吸收剂的设备费用。该工艺于1991年建成中试装置(烟气处理规模 $10000 \text{ m}^3/\text{h}$),在 Ca/S 物质的量比为1.2,温距(与近绝热饱和温度的温度差)为 $15 \sim 17^\circ\text{C}$ 时脱硫率达75%,进一步降低温度,脱硫率可达80%~90%。而在同样条件下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收剂的脱硫率仅为50%。1993年又做了管道喷射试验,结果LILAC吸收剂不仅能脱硫而且能脱氮,在 Ca/S 物质的量比为2.5时,脱硫率达75%,脱氮率达55%。喷雾干燥LILAC工艺的脱硫效率比湿式石灰石-石膏工艺低,但比单独用

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作吸收剂的喷雾干燥工艺脱硫率高,而且该法减少了石灰的用量,降低了脱硫成本。

2 粉煤灰直接作为脱硫剂的应用

周屈兰等^[1]将粉煤灰直接用于烟气脱硫,并在二维热态煤粉炉上进行了干法、尾部增湿以及灰浆湿法试验。发现利用高钙粉煤灰组织炉内或尾部烟气的脱硫都能取得一定效果,其中干法脱硫效果最差,增湿脱硫效果明显提升,灰浆脱硫效果最优,当钙硫比为 0.864 ~ 1.860 时,脱硫率为 53% ~ 78%,达到了中等脱硫效果。分析认为粉煤灰脱硫是其对 SO_2 物理吸附和化学反应吸收 2 个过程共同作用的结果。自由水分的存在是提高脱硫率的关键因素,增湿活化后产生的脱硫活性物具有较大的比表面积和高吸水性,促进固、气反应物之间的接触,有利于脱硫反应的进行。

于娟,宋玉宝等^[11-12]借助热天平对神木高钙煤灰的增湿脱硫过程进行了半工业性热态试验研究,在不外加脱硫剂的条件下,该工艺实际的脱硫效率为 40% ~ 50%。研究认为自由水分是高钙煤灰低温固硫反应的首要条件,而雾化液滴粒径、停留时间和 Ca/S 比等因素对脱硫反应也有不同程度的影响。

一专利^[13]介绍了一种干式脱硫方法,利用煤粉锅炉燃烧产生烟气中的粉煤灰脱除其中的 SO_2 ,脱硫率接近 100%。工艺流程是先将烟气快速升温至较高的温度(低于飞灰的烧结温度),随后对其进行冷却,降至一定温度(与烟气露点的温差小于 25℃),使 SO_2 与粉煤灰中的钙基物质结合,最终将其彻底脱除。该方法适用于德国的莱茵褐煤(该煤种燃烧产生的煤灰中具有 30% ~ 50% 的 Ca, Mg 化合物)。但专利中也提到,当使用其它燃料煤种时,可采取外加高钙煤灰的办法,也能达到同样的脱硫效果。

3 结 论

1) 粉煤灰在烟气脱硫的间接利用是将粉煤灰制备成复合型脱硫剂,国内外有很多相关研究,也形成了多种脱硫工艺,有的已实现商业化。复合脱硫剂的脱硫效果普遍优于传统的单一钙基脱硫剂。当前该研究方向的重点是脱硫剂制备工艺的优化。

2) 近几年,有研究者将燃煤锅炉自身的(高钙)粉煤灰直接用于尾部烟气脱硫,但仍停留在试验阶段,尚未见工业应用。

3) 粉煤灰直接或间接用于锅炉的烟气脱硫,不仅能提高脱硫效率,减少甚至取代传统脱硫剂的消耗,降低运行成本;而且还解决了粉煤灰堆放产生的环境污染,提高了粉煤灰的附加值。

参考文献:

- [1] 吕梁,侯浩波. 粉煤灰性能与利用 [M]. 北京: 中国电力出版社,1998.
- [2] Paolo. Davini. Investigation of the SO_2 adsorption properties of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Fly ash systems [J]. Fuel, 1996, 75 (6): 713 - 716.
- [3] 陆永琪. 提高钙基吸着剂脱硫活性的实验研究 [J]. 环境工程, 1998, 16(5): 30 - 33.
- [4] Anand Srinivasan, Michael W. Grutzeck. The adsorption of SO_2 by zeolites synthesized from fly ash [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33 (9): 1464 - 1469.
- [5] 陆靓燕,陈延林,鲍秀婷,等. 粉煤灰对二氧化硫吸附性能的研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2007(1): 16 - 18.
- [6] 陈涓涓. 经济实用的烟气脱硫方法 [J]. 化工矿山技术, 1996(2): 40 - 41.
- [7] 马双忱,赵毅. 新型脱硫剂在燃煤电厂烟气治理中的研究与开发 [J]. 环境保护, 2001(2): 44 - 46.
- [8] 赵建海,赵毅,马双忱,等. 粉煤灰在烟气脱硫方面的应用前景 [J]. 粉煤灰综合利用, 2000, 14(2): 50 - 52.
- [9] 钱玲,侯浩波. 简述粉煤灰在烟气脱硫方面的应用 [J]. 粉煤灰综合利用, 2005(2): 46 - 47.
- [10] 周屈兰,刘尧祥,惠世恩. 高钙粉煤灰直接应用于烟气脱硫的试验研究 [J]. 动力工程, 2007, 27(1): 117 - 121.
- [11] 于娟,章明川,陈孟丽. 高钙煤灰增湿脱硫的热天平模拟实验 [J]. 动力工程, 2001, 21(2): 1143 - 1147.
- [12] 宋玉宝,周月桂,章明川,等. 高钙煤灰增湿脱硫试验研究 [J]. 动力工程, 2002, 22(6): 2106 - 2110.
- [13] Fritz Schöpe. Method and apparatus for the complete dry desulphurization of combustion waste gases comprising SO_2 and dust: US00531797A [P]. 1994 - 6 - 7.