

摘 要

20 世纪 80 年代后出现了炉内喷钙——尾部增湿活化烟气脱硫技术，该技术是最适合中国国情的烟气脱硫技术，它集干式脱硫和半干式脱硫的特点于一体，有独特的优势，具有广阔的应用前景。因此人们对炉内喷钙——尾部增湿活化脱硫技术工艺进行了大量的研究，但是，对作为脱硫剂石灰石的炉内脱硫活性以及热解产物（生石灰）增湿水合性能的研究却是空白。分析炉内脱硫机理改进工艺过程，提高脱硫剂的脱硫活性以及末端水合性能是提高脱硫效率的重要方法。

本文就石灰石炉内喷钙脱硫剂的脱硫活性和 CaO 水合性能进行了研究。

采用热重分析的方法，利用已知的石灰石炉内喷钙脱硫剂的脱硫机理，分别分析石灰石热解和煅烧方法制备钙基脱硫剂 CaO 的工艺条件——温度、时间、制备方法等对脱硫剂脱硫活性的影响。通过对 5 种不同碳酸钙含量的石灰石样品的热重分析，确定石灰石含量、成份等因素对石灰石脱硫活性的影响；在脱硫过程中采用不同的二氧化硫浓度，确定二氧化硫浓度对石灰石脱硫剂脱硫活性的影响。

炉内喷钙——尾部增湿活化脱硫技术工艺的优势在于它集干式脱硫和半干式脱硫的特点于一体。尾部增湿，使热解产物 CaO 与水反应生成脱硫活性较高，而增湿过程水和性能的强弱直接影响产物的脱硫活性，本文对热解产物（生石灰）增湿水合性能及其影响因素进行研究，对热解产物（生石灰）水合性活性分类评价。并详细分析了热解产物（生石灰）失活原因及活性恢复方法。

通过以上研究确定了热解和煅烧方法制备钙基脱硫剂 CaO 的最佳工艺条件；确定了脱硫活性最好的石灰石的含量和成份；将热解产物（生石灰）水合性活性分三类评价，提出了热解产物（生石灰）失活恢复方法。

关键词 烟气脱硫、炉内喷钙、增湿活化

Abstract

The technology of Limestone Injection into Furnace and Activation of Calcium (LIFAC) was developed in the late 80s of the twentieth century, The flue gas desulphurization (FGD) technology from burning coal by wetted activation is one of the most effective technologies for Chinese desulphurization market. LIFAC incorporates the characteristics of both dry and semi-dry desulphurization technology, with extensive application and unique dominance. People made a lot of research about LIFAC technique, But the research about calcium-based desulfurizer activity and products (CaO) wetted hydration activity is blank. It is an important method to improve desulfurization efficiency by analysing desulfurizer desulfurization mechanism, improving technics, advancing desulfurization activity and hydration activity of desulfurizer.

The research about desulfurization activity and hydration activity of desulfurizer was given in this paper. Limestone pyrolysis products, calcine products was study in detail by weight and heat analysis method and using know LIFAC mechanis. Effect factor of temperature, time, preparation method on pyrolysis products and calcine products desulfurization activity was analysed. Effect factor of content and composing on desulfurization activity was confirmed, by analysing 5 kind limestone samples; Effect of SO_2 concentration on desulfurization activity was obtained by different SO_2 concentration was injected.

LIFAC incorporates the characteristics of both dry and semi-dry desulphurization technology, pyrogenation products CaO react with water, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with preferable desulfurization activity was made. Hydrated activity affect desulfurization activity, This paper give particular study about limestone pyrolysis products hydrated activity according to the hydrated exothermic features of CaO, the limestone pyrolysis products can be classified. Reason of CaO activity loss was analysed and activity recover method was given.

The best technics of making CaO by pyrolysis hydrated was confirmed; Desulfurizer content and composing with prime desulfurization activity was caught. The limestone pyrolysis products can be classified into three types.

Keyword flue gas desulphurization (FGD) technology limestone Injection into
Furnace wetted activity

第1章 绪论

1.1 课题背景

1.1.1 我国的能源结构

中国是世界上最大的煤炭生产和消费国，也是少数几个以煤炭作为主要一次能源的国家之一^[1]。目前，中国已探明的煤炭保有储量在 $10 \times 10^{12} \text{t}$ 以上，居世界第三位；而探明的石油可采储量为 $1.6 \times 10^9 \text{t}$ ，天然气资源 $313 \times 10^9 \text{m}^3$ ，煤炭约占我国各种化石燃料资源总储量的 95%^[2]。

从能源消费构成来看，以燃煤为主的火电生产和 40 多万台中小型工业锅炉是中国当前的燃煤大户，再加上工业炉窑和民用燃煤，每年有 $1 \times 10^9 \text{t}$ 的原煤直接用于燃烧，远远高于世界平均煤耗水平，而且“煤炭在今后相当长的时间内不会有太大的改变。

我国煤炭资源的特点是高硫、高灰煤比重大，大部分原煤的灰分含量在 25% 左右，约 13% 的原煤含硫量 $> 2\%$ ，而且不少煤矿随着掘进深度的增加含硫量有所增加，高硫煤产量有逐年增加的趋势。能源结构以煤炭为主导导致了严重的环境污染，大气溶胶、酸雨等区域性环境问题，以及气候变化等全球范围内的环境问题，都与煤烟污染有关，已经日益受到关注。

1.1.2 我国大气环境 SO_2 污染状况

煤炭是中国的主要能源，中国的大气环境污染是典型的煤烟型污染。随着煤炭消费的不断增长，燃煤排放的 SO_2 也不断增加。据国家环保局对全国 2177 个环境监测站多年（1981~1993）监测数据分析表明，全国大气中 SO_2 平均浓度一直超过国家二级年日均值标准，1991 年后， SO_2 超标城市不断增多，77 个统计城市中，48 个城市 SO_2 的浓度超过国家二级年日均值标准^[3]。中国以燃煤为主的 SO_2 排放连续多年超过 $20 \times 10^6 \text{t}$ ，居世界首位。酸雨从 20 世纪 80 年代西南少数地区发展到长江以南、青藏高原以东和四川盆地的大部分地区；华中地区的酸雨污染程度已经超过 20 世纪 80 年代污染最严重的西南地区，酸雨降水频率超过 90%^[4]；酸雨不仅过了长江，而且部分

跨过了黄河，并伸延到东北地区^[5]。

中国政府在逐步加大对 SO_2 排放污染大气环境的控制力度，一再修订《大气污染防治法》，对燃煤烟气 SO_2 排放明确控制，环保局会同有关部门划定了酸雨控制区和 SO_2 污染控制区，明确了“两控区”内控制燃煤 SO_2 排放的具体目标和措施。近年来，国内有关工业部门也先后从国外引进了 10 多项不同规模、不同工艺路线的烟气脱硫技术装备，国内的研究开发也取得了不少阶段性成果，积累了宝贵的经验。但由于技术、经济等方面的原因，应用于大型火电站的烟气脱硫装置还很少，甚至中小型燃煤机组还缺乏切实可行的烟气脱硫技术，研究开发适合中国国情的燃煤烟气脱硫技术仍然是亟待解决的问题。

1.2 燃煤烟气脱硫技术综述

20 世纪 60 年代以来，随着工业污染的不断加剧，一些工业化国家相继制定了日益严格的环境法规和大气污染物排放标准，这极大地推动了燃煤脱硫技术的发展^[6]。目前国际脱硫技术大致可分为三类：燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫^{[7][8]}。

燃烧前脱硫主要包括物理洗选煤、化学洗选煤、煤气化、煤液化及微生物法等技术。物理洗煤能降低 40% 的含硫量而且可以减少 70% 的灰分，但除不掉有机硫和细粒硫铁矿硫，在美国和德国应用较多；化学洗煤使有机硫和黄铁矿硫的化学键断裂，生成 H_2S 再用碱吸收，可脱除 90% 的无机硫和 70% 的有机硫；煤气化和液化都是将煤中硫转化为 H_2S 再脱除，有良好应用前景，但短期内还不具备商业竞争力；微生物法是通过细菌等硫类微生物脱除煤中硫，但反应容器大、作用时间长、搅拌耗电多等因素，使该项技术还不具备应用前景。

燃烧中脱硫包括层燃炉脱硫剂掺烧、脱硫型煤，流化床脱硫和炉内喷钙等技术。层燃炉脱硫由于小型锅炉量大，面广，情况复杂，脱硫剂掺烧和固硫型煤脱硫率和钙利用率都不够高，没有广泛应用；流化床炉内脱硫虽有良好前景，但由于种种原因，国内流化床锅炉实际运行投入脱硫系统的并不多，对控制 SO_2 排放贡献尚不够大；单纯炉内喷钙效果也并不理想，20 世纪 80 年代美国 B&W 公司结合炉内喷钙开发了 LIMB & Coolside 烟气净化技术，芬兰 Tempila 和 IVO 公司开发了炉内喷钙—炉后增湿活化 LIFAC 工艺，将炉内喷钙和炉后烟气脱硫结合起来，使脱硫率和吸着剂钙利用率都有

明显改善，使该技术具有无可比拟的竞争力。

燃烧后脱硫即烟气脱硫（FGD）是当前世界上应用最多的 SO_2 排放控制技术，工业实践已证明脱硫率高、运行稳定，其它方法当前还难以与燃烧后脱硫竞争^[9]。

烟气脱硫技术根据脱硫产物的含水量又可分为湿式、半干式和干式；按脱硫产物是否利用可分为回收法和抛弃法等不同的分类。湿式烟气脱硫技术已报导的开发工艺有上百种，常用的有石灰石（石灰）石膏法、钠碱法和双碱法三种^[10]。世界上已投运的燃煤电厂烟气脱硫装置，湿法技术占总容量的 80% 以上，其中 50% 以上副产石膏。

石灰石（石灰）烟气洗涤工艺是目前脱硫率最高的脱硫技术^{[11][12]}，在 $\text{Ca/S}=1.1\sim1.25$ 时，脱硫率可达 98%，关键设备吸收塔的设计目标是形成低成本，高可靠性的 SO_2 吸附液体表面，并覆盖整个烟气流通过截面^[13]，我国重庆珞璜电厂引进的烟气脱硫技术装备就是石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺。

由丹麦 Niro Atomizer 公司和美国 JOY 公司共同开发的喷雾干燥脱硫技术，目前，在国际烟气脱硫市场占 13%，居第二位^[14]。这种工艺将生石灰消化成粒度为 $50\mu\text{m}$ 左右、具有较高活性的石灰乳（熟石灰浆），再使用喷雾干燥技术将石灰乳雾化成尺寸小于 $100\mu\text{m}$ 的浆滴，喷入吸收塔吸收 SO_2 ，同时被烟气加热，水分蒸发形成干燥的固态反应产物。干态反应产物处理过程和设备相对较简单，使整个脱硫系统设备投资和运行费用都较低，常用于燃用中低硫煤的中小型燃煤锅炉和现役机组的脱硫技术改造。这种技术在 $\text{Ca/S}=1.1\sim1.6$ 时，脱硫率可达 80%~90%，在欧洲国家有应用，我国曾引进该项技术，山东黄岛电厂 No4 机组采用这种工艺。

炉内喷钙烟气脱硫技术早在 20 世纪 60 年代国外已开展过研究，但由于脱硫率不高、脱硫剂钙利用率低，没有得到广泛应用^[15]。20 世纪 80 年代美国发展了 LIMB（Limestone Injection Multistage Burners）^[16]和 Coolside^[17]技术，并进行了工业示范^{[18][19]}。芬兰 Tampella 公司和 IVO 公司将炉内喷钙发展成为 LIFAC（Limestone Injection into Furnace and Activation of Calcium）^{[20][21][22][23]}，使炉内未与 SO_2 反应的 CaO 颗粒物的烟气，在竖直的增湿活化反应器与喷水生成脱硫活性较高的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进一步与 SO_2 反应，使脱硫率显著提高，是目前世界上最成熟的炉内喷钙、炉后增湿脱硫工艺。我国下关电厂 $2\times125\text{MW}$ 火电机组就配备了芬兰 IVO 公司的 LIFAC 技术装置。国内不少单位对该项技术进行了较为深入细致的研究，认为是最适合中

国国情的烟气脱硫技术之一^[24]。

脱硫剂悬浮脱硫技术也出现于 20 世纪 80 年代, 美国称为 (GSA) Gas Suspension Absorption^[25], 德国称为 CFB-FGD (Dry FGD by using CFB) 工艺。这一技术的特点是使脱硫剂颗粒和飞灰在颗粒浓相流的反应器内循环, 烟气中的 SO_2 与脱硫剂充分接触, 脱硫效果好, 脱硫剂钙利用率高, 而设备投资仅为湿法的 1/2, 运行费用也较低。国内清华大学、东南大学和山东大学等单位研究开发该类技术都取得了一定成果。

此外, 在众多的烟气脱硫技术中, 我国独自开发有复合磷铵肥烟气脱硫技术^[26], 电子烟气脱硫技术^[27]和海水脱硫^[28]等工艺在我国也已有应用, 本文不一一作详细介绍。

1.3 炉内喷钙——尾部增湿活化脱硫技术及研究概况

芬兰 Tampella 公司和 IVO 公司在炉内喷钙烟气脱硫技术基础上, 在锅炉尾部增设喷水增湿活化反应器, 将干法脱硫和湿法脱硫结合起来, 取得了良好效果, 曾被称作是继湿法脱硫和喷雾干燥烟气脱硫技术之后的第三代烟气脱硫技术。

炉内喷钙——尾部增湿烟气脱硫技术有如下优势:

- 1、 系统简单, 占地面积小, 不仅适用新建电厂而且适用于现有电厂烟气脱硫技术改造;
- 2、 设备投资和运行费用较低;
- 3、 能以合理的 Ca/S 得到中等, 甚至较高的脱硫效果;
- 4、 对火电厂来说, 主要技术环节(喷钙粉、雾化水)都是电厂成熟应用的技术(喷煤粉、燃油雾化), 无新的技术内容, 便于掌握和维护;
- 5、 脱硫剂为石灰石粉, 资源丰富, 价格便宜;
- 6、 脱硫渣为干态、中性, 不会形成二次污染, 处理方便;
- 7、 脱硫系统与电厂其它系统如通风、除尘等, 兼容性好等。

炉内喷钙——尾部增湿烟气脱硫技术一出现, 国内外专家一致认为这是一种比较适合中国国情的烟气脱硫技术, 不仅对中国现有的大量 50MW~200MW 火电机组的环保脱硫改造有重要意义, 而且在中国量大面广的中小型工业燃煤锅炉烟气脱硫有应用前景。

1.4 本课题的主要研究内容

国内外学者对炉内喷钙——炉后增湿烟气脱硫的机理进行了大量的研究，但对脱硫剂脱硫活性及其影响因素少有报导。为此，本课题以石灰石炉内喷钙——炉后增湿烟气脱硫工艺方案为研究对象，选择不同用途的 5 种石灰石为试验样品，在热态脱硫实验装置上，进行了如下 4 个方面研究：

- 1、 采用热重分析的方法，利用已知的石灰石炉内喷钙脱硫剂的脱硫机理，分别分析石灰石热解和煅烧的工艺条件对脱硫剂脱硫活性的影响。
- 2、 通过对 5 种不同碳酸钙含量的石灰石样品的热重分析，确定石灰石成份、粒度等因素对石灰石脱硫活性的影响。
- 3、 研究热解产物（生石灰）增湿水合性能及其影响因素，对热解产物（生石灰）增湿水合性活性分级评价。
- 4、 分析热解产物（生石灰）失活原因及活性恢复方法。

第2章 LIFAC 工艺过程及原理分析

LIFAC (Limestone Injection into Furnace and Activation of Calcium) 炉内喷钙尾部加湿激活技术具有占地较小、建设周期短、投资费用省,适用于中低硫煤脱硫,脱硫率 60%-80%等优点而成为中国电力工业和其他工业部门烟气脱硫技术的首选。该技术除能够满足现行的环保法规和标准外,还适应今后更加严格的标准要求。

2.1 煤燃料中硫氧化物的生成机理

煤燃烧过程中二氧化硫的排放水平,取决于煤、焦中硫元素的含量及其化学形态、煤颗粒燃烧释放 SO_2 的速率、炉内流体力学行为对传热传质的影响以及脱硫工艺过程、脱硫工艺参数等因素,对煤燃烧释放 SO_2 的机理分析是深入探讨脱硫工艺及脱硫原理的基础。

煤燃烧主要包括干燥脱水、热解脱挥发分、挥发分和焦炭燃烧等步骤。无论是无机硫还是有机硫的氧化反应,均为气固多相反应,其反应步骤如下:

- 1、气流中的氧气通过颗粒表面的气膜向颗粒扩散;
- 2、氧和固相颗粒进行气固表面反应;
- 3、反应生成的二氧化硫通过气膜向气流扩散;

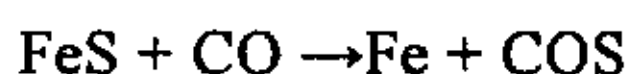
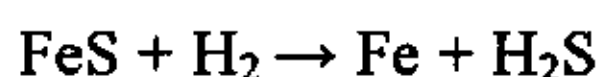
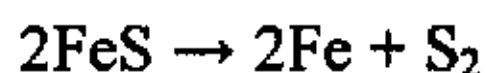
煤中可燃硫(黄铁矿硫和有机硫)在燃烧过程中发生氧化反应,生成 SO_2 和少量的 SO_3 。除此之外,在氧气不足的气氛下,还有 H_2S 、羰基硫以及元素硫等稳定产物。自然界的煤粉为高硫煤和低硫煤,低硫煤中的硫主要以有机硫的形式存在,高硫煤中的硫主要以硫铁矿的形式存在

2.1.1 有机硫氧化

有机硫在煤中的分布是均匀的,有机硫可划分为脂肪硫和芳香硫(噻吩硫),芳香硫的含量为 60%。根据键能可推知,脂肪硫开始分解的温度为 $300^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$,芳香硫为 $480^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 。煤在温度低于 400°C 挥发过程中释放的 H_2S 气体主要来源于煤中的脂肪硫,热解时煤中的脂肪硫会部分转变为芳香硫而残留在半焦中。芳香硫具有较好的热稳定性,这与其稳定的环状结构有关。当燃烧温度高达 1900°C 时,芳香硫才以 SO_2 的形式释放出来。

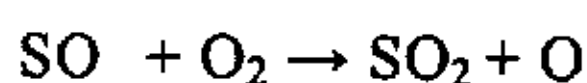
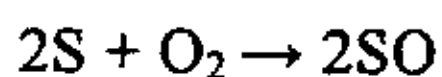
2.1.2 黄铁矿硫氧化

黄铁矿硫 (FeS_2) 在温度为 $330^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 时, 转变为 FeS , 同时一部分脱落的硫进入有机大分子形成新的 C-S 键, 在热解温度 $>1000^\circ\text{C}$ 时, FeS 才开始分解脱硫, FeS 的基本反应可以表示如下:



此外, 在富燃料燃烧时, 除 SO_2 外, 还会生成一些其它硫氧化物。如一氧化硫、硫的二聚物等。但是, 由于他们的化学活性较强, 在燃烧反应过程中仅以中间产物的形式存在。

在富氧高温燃烧的情况下, 无论是无机硫、还是有机硫以及他们的中间产物均会发生氧化反应, 而最终生成 SO_2 。



煤在燃烧过程中可燃的硫全部会氧化生成 SO_2 , 而可燃硫占煤中的绝大部分, 因此, 可以根据含硫量估算出煤燃烧中 SO_2 的生成量。煤中每 1% 的含硫量就会在烟气中生成 $2000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的 SO_2 。

2.2 FILAC 工艺过程及原理

LIFAC (Limestone Injection into Furnace and Activation of Calcium) 炉内喷钙尾部加湿激活脱硫工艺包含了炉内喷钙和尾部加湿激活两个工艺过程, 其工艺结构图2-1

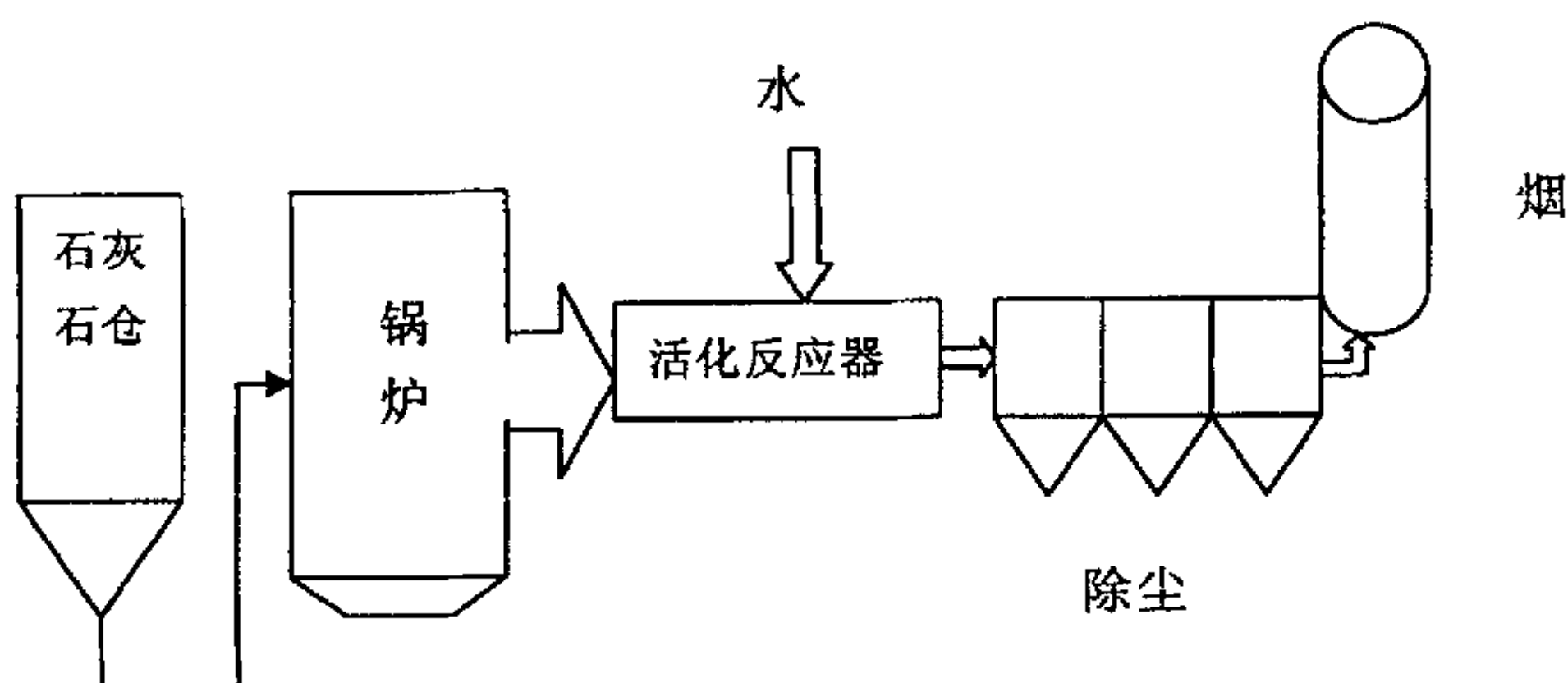
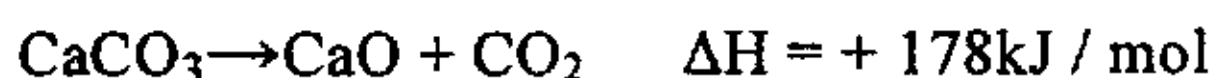


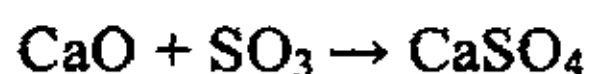
图2-1 LIFAC工艺图

第一工艺过程为炉内喷钙脱硫阶段，该过程的脱硫机理为：

石灰石粉（ CaCO_3 ）用压缩空气喷射到锅炉炉膛的上部温度为 $900^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 的区域，碳酸钙立即受热分解成氧化钙（ CaO ）和二氧化碳（ CO_2 ）



氧化钙（ CaO ）与锅炉烟气中 SO_2 相遇就会发生如下过程的脱硫反应（锅炉烟气中的一部分 SO_2 和几乎全部 SO_3 与 CaO 反应生成硫酸钙）：



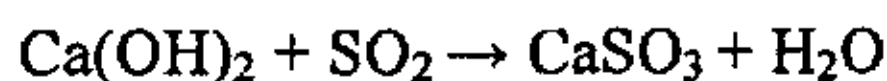
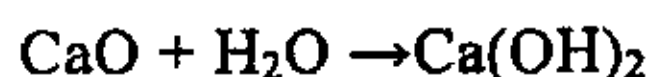
当 Ca/S 摩尔比为2.5时，此时的脱硫率为25%，利用了大约15%~20%的石灰石。新生成的硫酸钙和未反应的氧化钙与飞灰随烟气（包括未被吸收的 SO_2 ）一起流到锅炉的下游。

炉内喷钙的脱硫效率取决于以下过程中的各个因素：

- 1、 SO_2 向氧化钙（ CaO ）颗粒的容积扩散；
- 2、 SO_2 通过空隙向氧化钙（ CaO ）颗粒内部的扩散；
- 3、 SO_2 向硫酸钙的扩散；
- 4、氧化钙（ CaO ）的小空隙被产物硫酸钙填充而导致活性表面积少；
- 5、由于烧结温度、时间导致活性表面积减少。

第二脱硫工艺过程为炉后增湿活化过程，烟气通过垂直烟道进入活化器上部，并往活化器中喷入雾化水进行增湿。烟气中未反应的 CaO 与水反应生

成在低温下有很高活性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，这些 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与烟气中剩余 SO_2 的反应首先生成亚硫酸钙，最后形成稳定的脱硫产物。



国内外的研究表明在各阶段的反应机理各不相同：

第一阶段炉内基本上为气固两相反应；而第二阶段炉后增湿活化脱硫涉及到气液固三相流动、固体粒子碰撞、水滴与浆滴蒸发，水蒸汽吸附和硫酸盐化反应等诸多复杂过程，可以认为大致如下^[29]：

- 1、 水滴在烟气中与颗粒发生碰撞，颗粒中包括飞灰和吸收剂颗粒，吸收剂与水滴碰撞后形成浆滴，产生含 Ca^{2+} 离子的溶液；
- 2、 SO_2 在气相中向浆滴表面扩散；
- 3、 SO_2 溶解在有液相水中生成 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 等含硫离子溶液；
- 4、 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 等含硫离子与 Ca^{2+} 离子液相反应，反应产物 CaSO_4 的液相扩散；

溶解、反应、扩散等过程相互重叠相互影响，是第二阶段的主要特点。

众多的试验研究^{[30]~[36]}证实，干燥情况下，无论 CaO 还是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等钙基脱硫剂在 $120^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 烟气温度中的脱硫活性都很低； SO_2 脱除率与烟气的相对湿度密切相关，脱硫剂颗粒只有在含有相当于1个分子层吸附量以上的水分时，脱硫作用才显著，低于此最低吸附水量时脱硫率几乎为0，脱硫剂颗粒自由表面吸附水分子层的数量是脱硫反应的控制因素，温度对反应速率的影响较弱，在相对湿度 $<70\%$ 时， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒表面的固硫反应与 SO_2 浓度无关。

有关浆滴脱硫虽然机理有几种，但无论认为脱硫剂固体颗粒先与水滴碰撞形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再与 SO_2 反应，还是认为 SO_2 先溶于水滴再与脱硫剂固体颗粒碰撞发生反应，还是认为脱硫剂颗粒遇水滴碰撞后发生水合重整，固体颗粒开裂、增大比表面积，提高脱硫率，都认为液滴与脱硫剂颗粒的碰撞是关键的控制因素。浆滴内液相反应速率要比传质过程快^{[37]~[40]}，浆滴的蒸发过程对脱硫率有重要影响，液滴增大，添加剂延长保持浆滴较高含水量的时间都有助于脱硫率的提高^{[41]~[46]}。

烟气的温度越接近水露点， SO_2 越容易去除。LIFAC工艺的脱硫灰是干

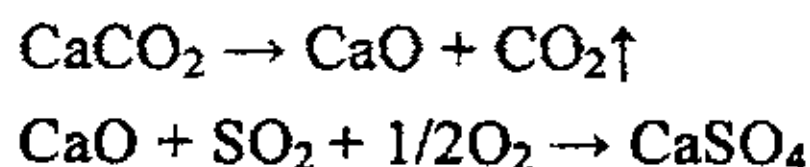
的粉末,主要成分为飞灰(60%~70%),未反应的剩余吸收剂和反应物。由于脱硫灰中含有一部分未能反应的 CaO 和 Ca(OH)_2 ,因此可以重新输入到活化器中,使这些未反应的吸收剂与烟气中的 SO_2 反应,提高吸收剂的利用率,这就是脱硫灰再循环。由于经过活化器后的烟气的温度降低了,因此其体积减少,同时湿度也有所增加,这在一定程度上改善了静电除尘器(ESP)的运行工况。LIFAC工艺适用于燃煤含硫量0.6%~2.5%之间的锅炉脱硫。 Ca/S 摩尔比为2.0~2.5时,采用干灰再循环,总脱硫效率可达75%~80%。LIFAC脱硫系统简单,设备投资费用为湿法脱硫系统投资的25%左右,运行费用也较低,但脱硫效率不如湿法脱硫高。

2.3 小结

本章分析了煤燃烧过程中 SO_2 生成机理,介绍了煤中各种形态的硫的氧化过程和规律,以此为基础,分析了LIFAC脱硫工艺的工艺工程、原理和优势。

第3章 石灰石脱硫活性研究

炉内喷钙是喷钙脱硫技术的关键环节之一。可选择的固硫剂比较多，因石灰石的分布广，储量丰富，被用作主要的钙基固硫剂。通常认为，石灰石喷入炉膛后，受热分解为 CaO 与烟气中的 SO_2 发生反应，完成炉内脱硫。化学反应方程式为：



还有一种看法认为 CaCO_3 直接与 SO_2 发生反应：



由于石灰石的成分和岩相结构复杂，不同石灰石的脱硫能力有时相差很大，在与 SO_2 反应时表现出不同的反应机理；另外，炉内反应条件，如 SO_2 气体浓度、反应温度等也将对 CaO 的脱硫产生影响。

掌握炉内喷钙脱硫机理，比较判别石灰石脱硫活性，对喷钙脱硫工程可行性研究，指导脱硫工程设计和脱硫系统运行都具有重要的意义。本研究中选择既能反映化学反应动态特性，又便于实施的热分析技术作为石灰石脱硫活性的研究方法。

选出若干石灰石矿样品，在统一规范条件下制备试验样品，分别进行了热解、热解及煅烧产物脱硫和热解脱硫等项试验，测定并记录热重曲线和微分热重曲线；对试验数据进行回归处理和机理分析，给出石灰石热解机理方程和煅烧产物脱硫规律。

3.1 试验装置及试验条件

3.1.1 试验装置

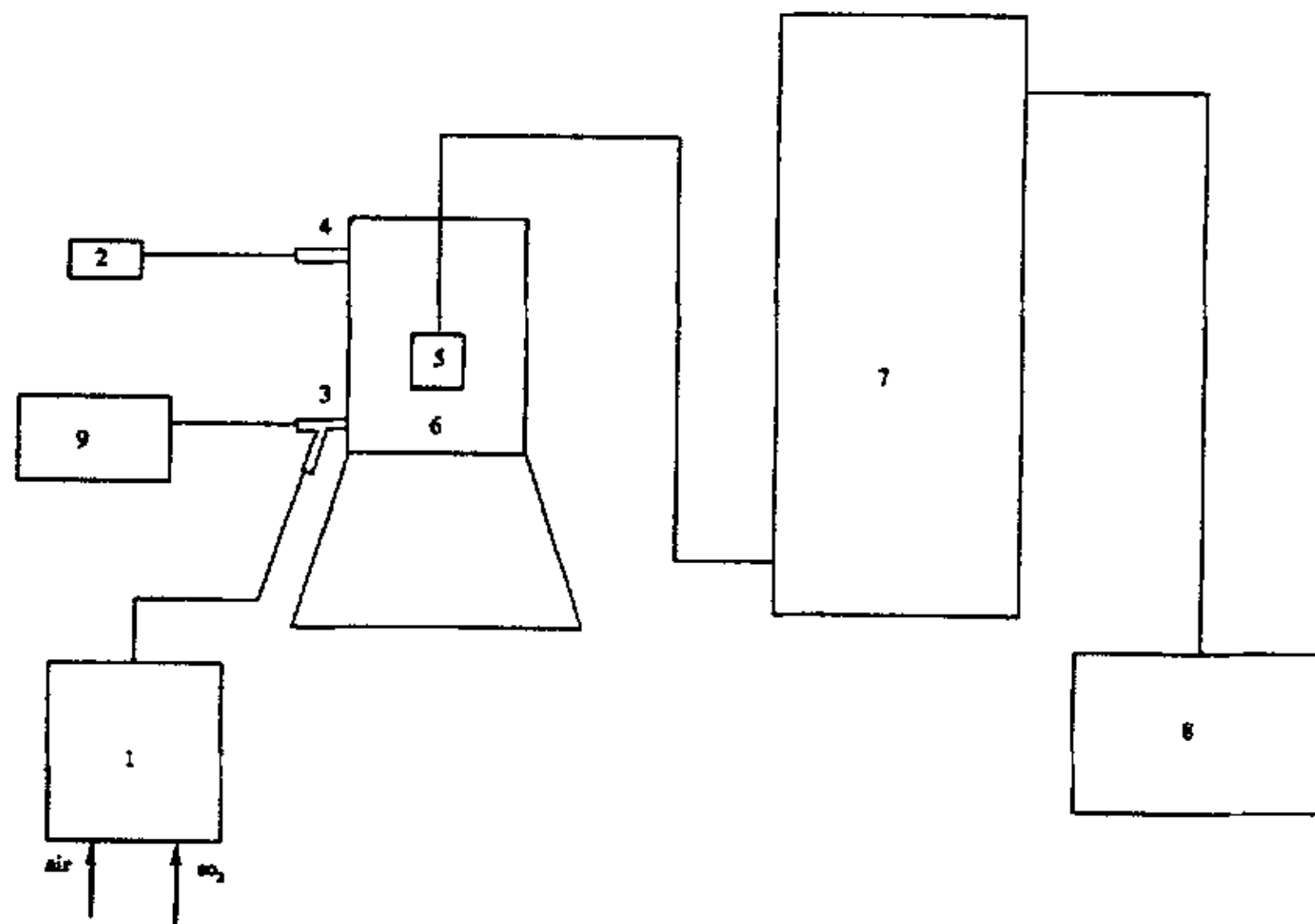
本试验所采用的热态脱硫试验分析装置是自行设计的，它主要包含三个部分：

1、进气装置，反应室下部加装了 SO_2 气体入口。 SO_2 气体从下部进入反应室并与保护气体一起，经上部出口由微型抽气泵抽出进入反应室，利用流量计和抽气泵控制进气的成份、进气量；

2、热态脱硫分析装置，特的核心部分为 WRT-2 型分析天平。

为了能够更好的分析脱硫剂的脱硫活性，本试验采用经改装的 WRT-2 型热重分析天平，利用重量分析法，确定在不同脱硫工艺工程中脱硫剂的重量变化确定脱硫剂的活性。脱硫剂重量增加多的说明脱硫剂吸收的 SO_2 较多，证明脱硫剂的脱硫活性较大；反之，说明脱硫剂的活性较低。

3、 SO_2 监测装置，反应室内的 SO_2 浓度由 MSI-2000 型全烟气分析仪在线监测。试验装置及气路联接示意图见图 3-1。



1-混合器 2-抽气泵 3-反应气入口 4-反应气出口 5-坩埚 6-反应室
7-热天平 8-记录仪 9-烟气全分析仪

图 3-1 试验装置及气路联接示意图

3.1.2 试验条件

石灰石热解、煅烧产物与 SO_2 的反应为典型的气固反应，影响因素很多，如浓度、反应温度、传质条件等，为使测试稳定，各工况间具有较强的可比性，试验中严格控制以下条件：

3.1.2.1 热分析仪操作参数如下:

走纸速度: 4 mm/min

升温速率: 40 °C/min*

样 重: 10 mg

保护气体流量: 160 ml/min

反应气体流量: 空气+SO₂, 总流量 160ml/min

说明: 无论线性升温试验还是恒温试验的预热, 均保持此升温速率。

3.1.2.2 石灰石的单纯热解和热解产物的脱硫

石灰石样品在线性升温条件下进行单纯热解, 此时的反应气体为氮气, 950°C以后温度保持恒定。热解结束后, 将反应气体切换为含 SO₂ 试验气体, 在 950°C恒温下, 开始石灰石热解产物的脱硫反应。分析石灰石中的含量以及石灰石的成份对脱硫活性的影响。

3.1.2.3 热解和煅烧以及热解同时脱硫工艺工程对脱硫活性的影响

分别采用热解工艺、煅烧工艺、热解同时脱硫工艺, 分析石灰石产物脱硫活性。将石灰石样品 4 放入热天平的浅坩埚内, 通入预定浓度的 SO₂ 反应气体, 在线性升温条件下进行热解、煅烧产物脱硫以及热解同时脱硫, 温度升至 900°C时保持恒温。

3.1.2.4 浓度对石灰石热解同时脱硫活性的影响

在线性升温条件下, 分别通入高浓度和预定浓度的 SO₂ 反应气体, 石灰石样品在此条件下进行不同浓度的同时热解脱硫, 最终温度为 950°C。

3.1.2.5 温度对石灰石脱硫活性的影响

将最终温度分析设在 500°C、600°C和 700°C, 在线性升温条件下, 通入预定浓度的 SO₂ 反应气体, 石灰石与 SO₂ 发生反应。

3.1.3 样品的制备

以 5 个样品进行具体的分析研究, 样品的成分分析数据见表 3-1。其中 No.5 为纯 CaCO₃ 分析试剂外, 其它样品是取自不同石灰石矿的矿样。

石灰石样品经机械磨碎, 筛分成为粒度 200~400 目的筛分样品; 石灰

石煅烧产物是将石灰石样品放入 950℃马弗炉中煅烧 1.5 小时后制成，制出的样品贮存于磨口瓶中。

表 3-1 钙基脱硫剂样品的成份分析结果

序号	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	54.58	0.95	1.07	0.23	0.06
2	53.30	0.40	2.89	0.90	0.32
3	55.56	0.15	1.92	0.16	0.05
4	55.03	0.29	2.35	0.20	0.05
5	56	-	-	-	-

表中 CaO 含量的测定是采用原子吸收分光光度法，测定样品中钙元素的含量，通过折算，求出石灰石中 CaO 的含量。表 3-1 可见石灰石中 CaO 的含量差别不是很大，都在 50%以上，而 MgO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 的含量差别很大。

3.1.4 试验过程

SO₂ 浓度等级分别为 1000ppm，2000ppm，3000ppm 和高浓度的 12000ppm~15000ppm。具体试验过程见表 3-2。

表 3-2 试验过程

反应温度 类型 浓度	线性升温			恒 温			
	700℃	900℃	950℃	500℃	600℃	700℃	900℃
1000ppm		五 种 石	五 种 石 灰 石 同 时				
2000ppm		灰 石 煅	分 解 脱 硫				
3000ppm	五 种 石	烧 产 物	1 同 上	1 No.2 煅	No.5 石	No.2 煅	No.2 煅 烧
	灰 石 低	脱 硫	2 五 种 石 灰 石 分	烧 产 物	灰 石 脱	烧 产 物	产 物 脱 硫
	温 脱 硫		解 及 热 解 产 物 脱	2 No.5 石	硫	脱 硫	
			硫	灰 石 脱 硫			
12000ppm ~ 15000ppm			五 种 样 品 热 解 及				
			同 时 脱 硫				

3.2. 试验结果及分析

3.2.1 石灰石单纯热解---CaO 含量对脱硫活性的影响

由图 3-2、3-3 可知,在试验条件下,典型的热解曲线形式上很相近,只是开始热解的温度和热解完成的时间不尽相同,典型的石灰石热解曲线特征数据见表 3-2~3-3,表 3-3 中汇总了 5 种试样热解曲线的特征数据。大约在 $700^{\circ}\text{C}\sim 780^{\circ}\text{C}$ 之间开始有热解现象,但热解比较缓慢;到 $850^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时开始快速失重,热解反应加快,热重微分曲线出现了峰值;随后热解趋于完成,曲线变得平缓。一般说来石灰石的热解较快,热分析仪中平均在 5~6 分钟即可完成。石灰石热解的化学反应方程式为:



根据化学计量关系式可以得到瞬时固体反应物的转化率 α_c 为:

$$\alpha_c = \frac{\Delta G}{G_0 \times (1 - 56/100)} \quad (3-1)$$

式中: G_0 ——试样初始重量 mg;

ΔG ——试样失重量 mg;

56、100——分别为 CaO 和 CaCO_3 的摩尔质量, g/mol。

表 3-3 石灰石单纯热解热解完成时间及转化率

试样编号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
分解完成时间/min	6.0	7.5	6.5	6.5	5.5
t=5.5 min 转化率%	86.36	55.45	76.36	80.91	96.59
最终转化率%	94.45	92.73	97.27	96.36	98.59

热解转化率直接表征石灰石的脱硫活性,转化率越高,该石灰石的脱硫活性越强,则可以作为优先选择的脱硫剂,由试验数据可以看出石灰石的成份和结构对它的脱硫性能有很大影响。表 3-1 中列出了 5 种石灰石样品的 CaO 含量,除去 5 号纯样,3 号样品的 CaO 含量最高;由石灰石单纯热解转化率表 3-3 可见,3 号样品的热解转化率最高,所以由单纯热解分析可知

CaO 含量越高，作为脱硫剂的脱硫活性越高。

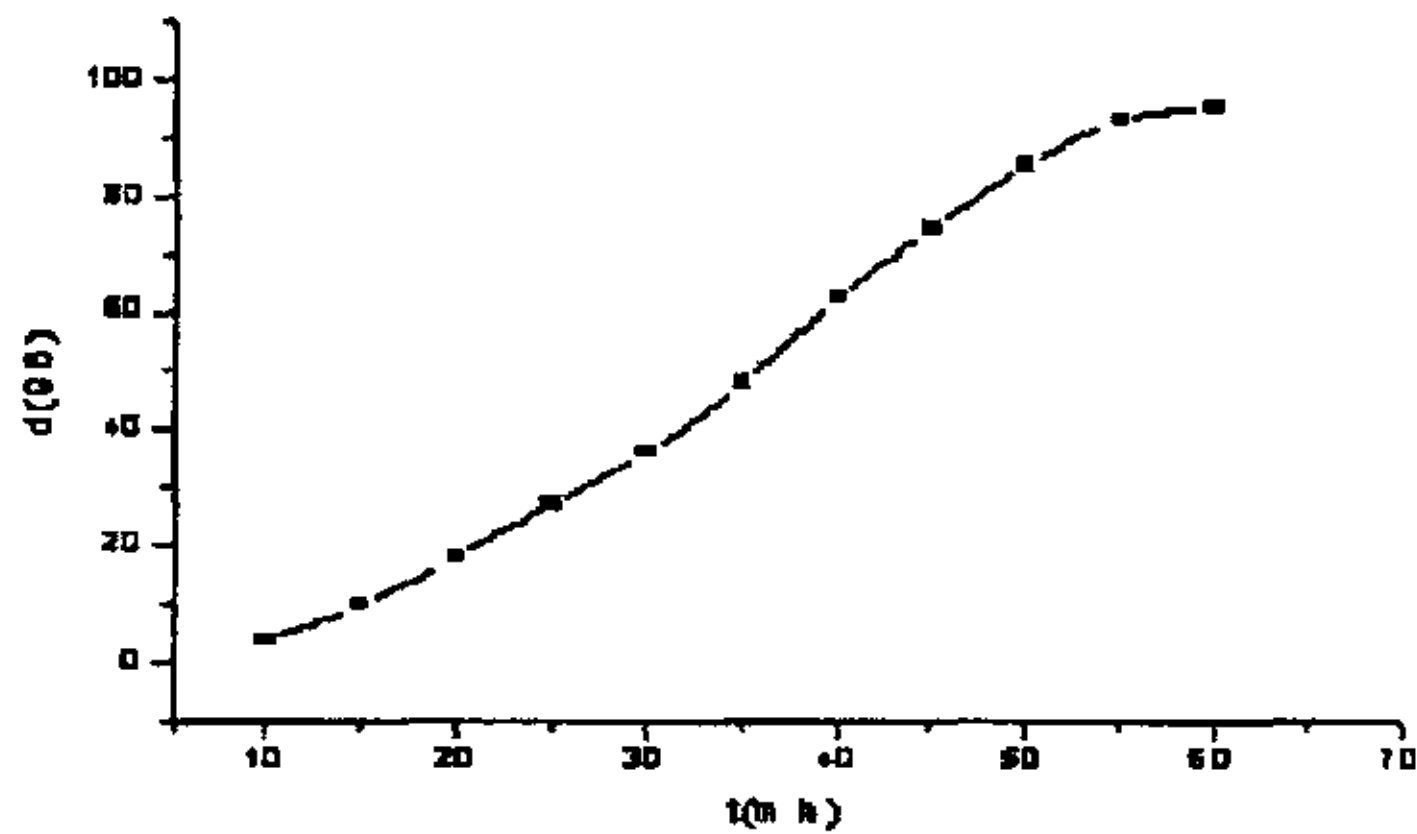


图 3-2 No.1 石灰石热解转化率—时间曲线

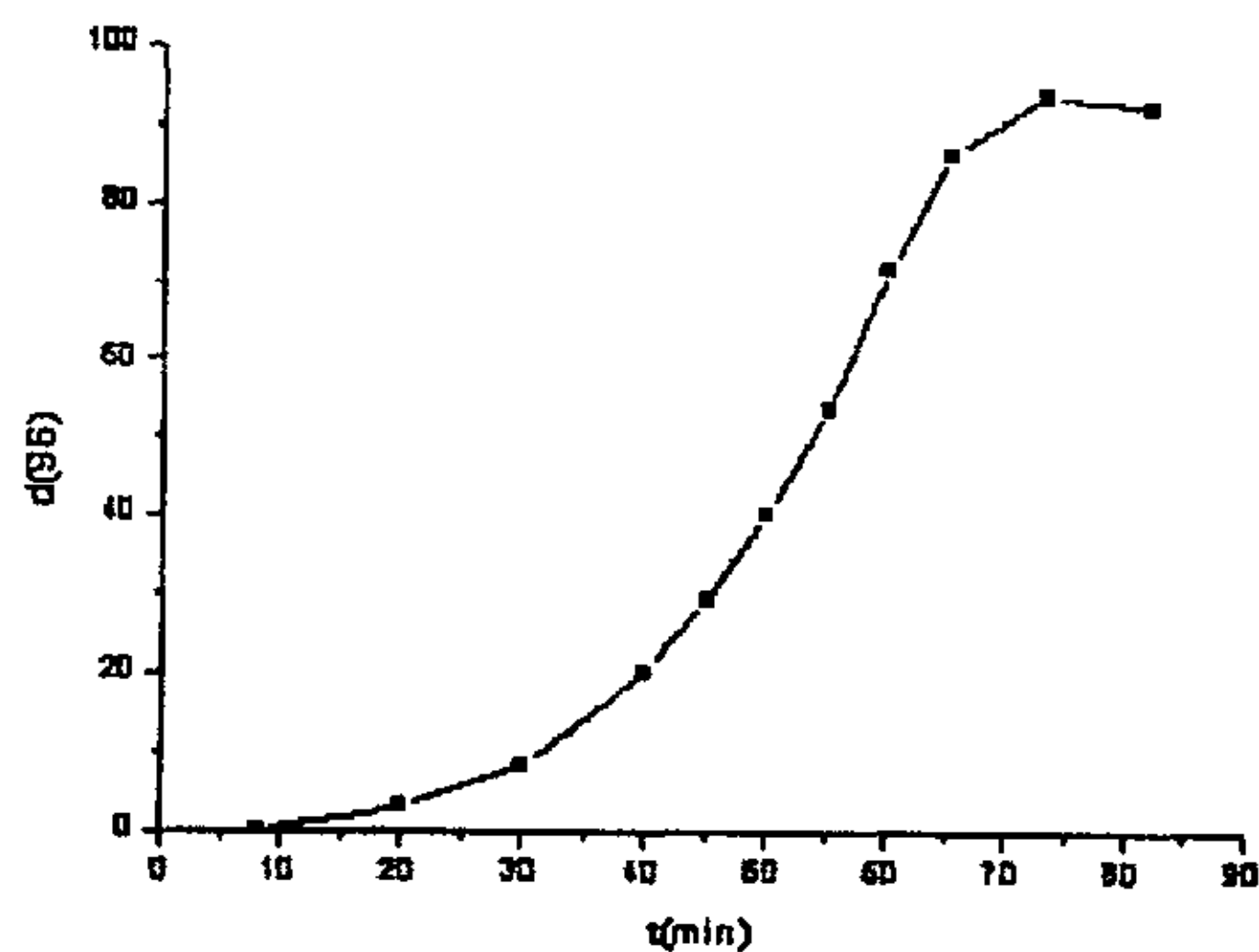


图 3-3 No.4 石灰石热解转化率—时间曲线

3.2.2 不同成份的石灰石热解产物脱硫活性研究

石灰石在线性升温条件下热解成为 CaO，在 950℃ 恒温时将反应气体

切换为 SO_2 反应气体, 使 SO_2 与 CaO 发生反应, 石灰石典型的热解产物脱硫曲线见图 3-4~3-5。随时间的增加, 脱硫增重呈线性增长, 不同样品的增重速率不尽相同, 表 3-5 列出了在 $t=30\text{min}$ 时 CaO 脱硫增重量及转化率。在同一反应条件下, 不同样品的脱硫能力有很大差别。

 表 3-4 试样 CaCO_3 含量计算结果比较

序号	试样编号	热分析仪分析		成分分析	
		失重 mg	CaCO_3 含量 %	CaO 含量 %	折算 CaCO_3 %
1	No.1	4.20	95.45	54.58	97.41
2	No.2	4.08	92.73	53.30	95.13
3	No.3	4.28	97.27	55.65	99.32
4	No.4	4.24	96.36	55.03	98.21
5	No.5	4.25	96.59		

CaO 与 SO_2 生成 CaSO_4 的反应中, CaO 生成 CaSO_4 转化率 α 可以用下式计算:

$$\alpha = \frac{\Delta G}{G_0[(136/56) - 1]} \quad (3-2)$$

式中: G_0 ——试样初始重量, mg;

ΔG ——试样增重量, mg;

136、56——分别为 CaSO_4 和 CaO 的摩尔质量 g/mol。

 表 3-5 $t = 30\text{min}$ 时试样热解产物脱硫增重及转化率

样品编号	超始重量 G_0/mg	脱硫增重 $\Delta G_{t=30\text{mg}}$	转化率%
No.1	6.0	2.28	26.60
No.2	5.90	2.16	25.60
No.3	5.80	1.86	22.40
No.4	5.80	2.46	29.70
No.5	5.80	2.09	25.30

见图 3-6 和 3-7。图中 CaO 脱硫转化率在一定时间范围内 (No.5 为 25 分钟外, 其它四个样品均在 45 分钟以上) 随时间增加而线性增加, 且所有样品的转化率较低, 最高转化率仅有 53%, 在这个范围以后, 转化率的增加趋于缓慢, 说明 CaO 与 SO_2 的反应需要一个相对较长的接触时间, 它的转化比 CaCO_3 的热解要慢得多。

试验样品为 200~400 目筛分的粉料，比较松散，而 SO_2 气体从反应室下部进入后由上部出口的泵抽出，使反应室内 SO_2 气体浓度保持不变，而且气相本体到固体颗粒表面的扩散很快。

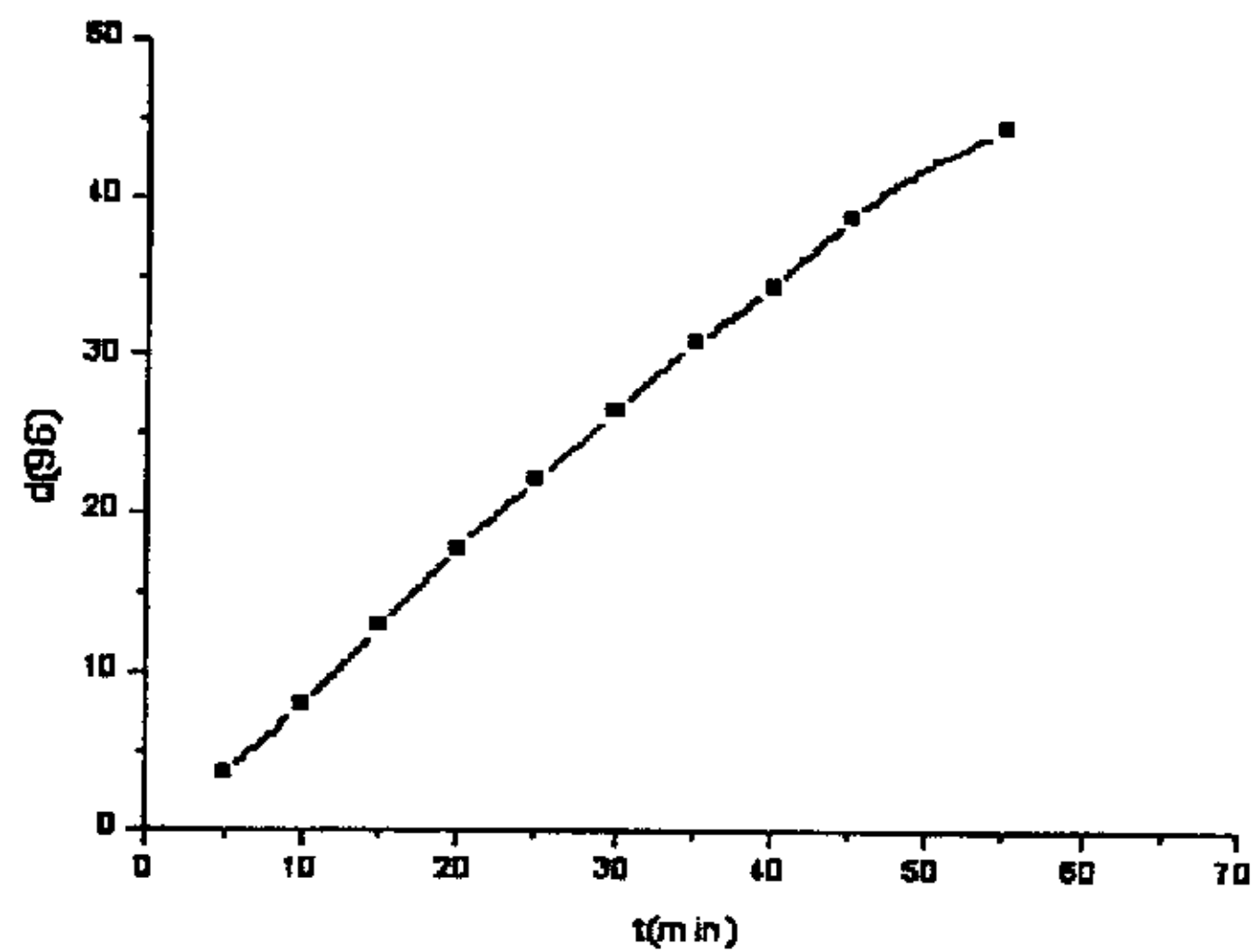


图 3-4 No1 石灰石热解产物脱硫转化率—时间曲线

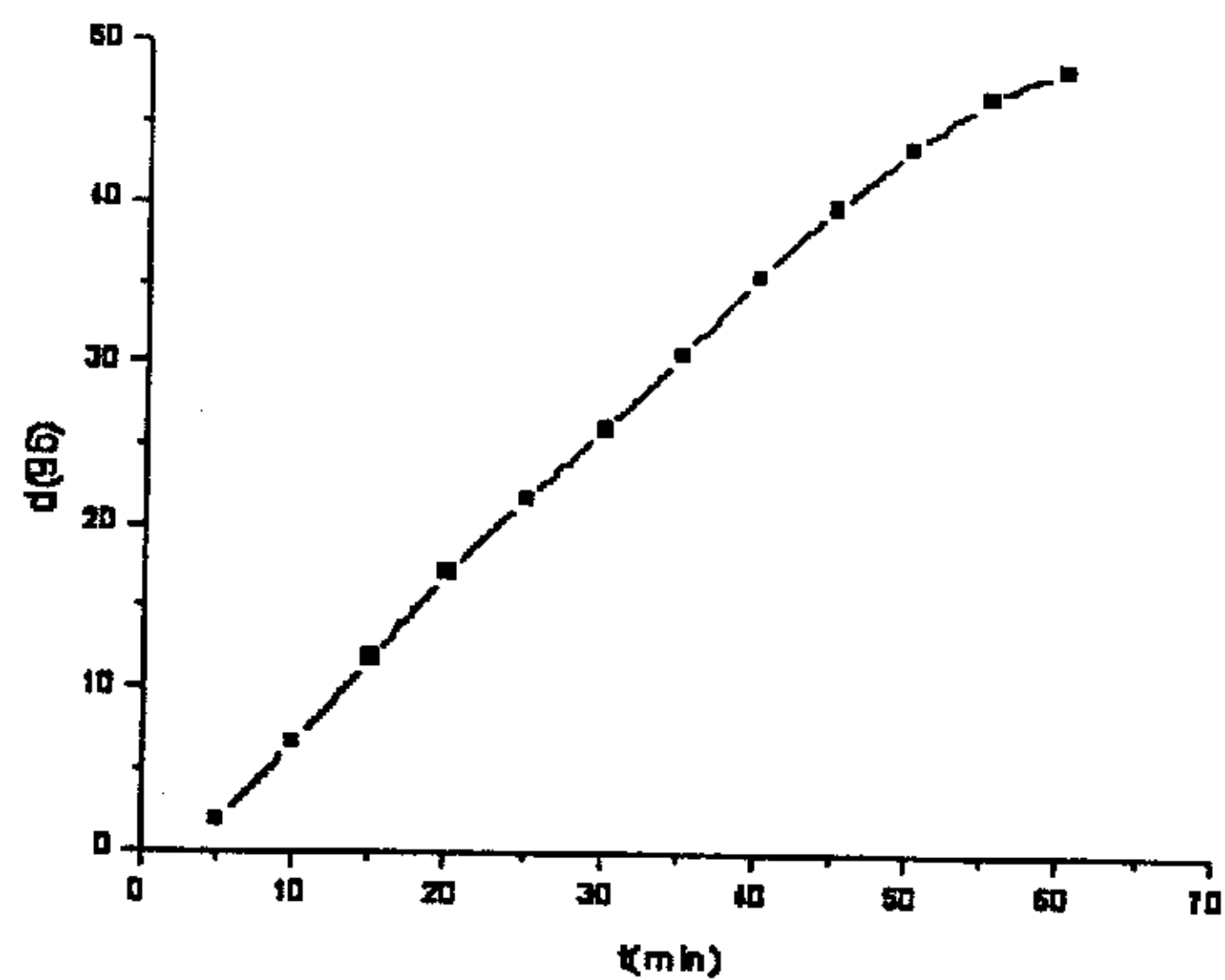


图 3-5 No4 石灰石热解产物脱硫转化率—时间曲线

由表 3-3、表 3-4 可知，虽然表面热解失重分析表明，CaO 的含量越高，脱硫剂的脱硫活性越好，但是实际的通过对 SO₂ 的脱硫热解脱硫实验表明，表 3-5 中 4 号样品的脱硫活性最好，纯样 5 号样品的脱硫活性不是最好，含量高的 3 号样品的脱硫活性最差，这说明 CaO 的含量不是唯一影响脱硫活性的因素，杂质的成份和含量同样对脱硫活性的影响很大。

3.2.3 石灰石热解、煅烧产物脱硫

在其他条件相同（石灰石的粒径为 300 目，停留时间为 0.5 秒）对不同的热解工艺和煅烧过程中 No4 石灰石样品的热重转化率分析。

不同条件下煅烧生成的 CaO 反应活性不同，试验采用三种条件下的煅烧产物 CaO 做脱硫热重分析。

- 1、石灰石热解产物在 950℃ 恒温下脱硫；
- 2、在马弗炉中 950℃ 时煅烧 1.5 小时的产物在线性升温条件下脱硫；
- 3、热解同时脱硫。

对每个试验样品考察三个 SO₂ 浓度时的反应性能，共得到 15 条大致相似的曲线，转化率—时间曲线见图 3-4~3-5。与煅烧产物直接脱硫的转化率—时间曲线相比较，煅烧产物脱硫具有两个特点：一是转化率比较低，二是转化率—时间曲线不是直线关系。

用不同机理模型的转化率函数对时间作图发现，化学反应控制的转化率函数与时间不是直线关系，内扩散控制的转化率函数则是在反应进行了一段时间后表现出较好的线性关系，见图 3-6~3-8。为进一步说明两种控制步骤的相对重要性，对转化率—时间曲线进行最小二乘方非线性拟合，将得到下式：

$$t = \rho_p R_p / k b C_{A0} (1 - (1 - \alpha)^{1/3}) + \rho_p R_p^2 / 6 D_e b C_{A0} (1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)) \quad (3-3)$$

$$\text{令 } k_1 = \rho_p R_p / k b C_{A0}$$

$$k_2 = \rho_p R_p^2 / 6 D_e b C_{A0}$$

将上式简化为

$$t = k_1 (1 - (1 - \alpha)^{1/3}) + k_2 (1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)) \quad (3-4)$$

当 $a-t$ 曲线与 (6) 式达到最好拟合时, 有

$$F = \sum \{t_i - k_1(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) - k_2(1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2)1 - \alpha\}^2$$

$$= \sum (t_i - k_1 g(\alpha) - k_2 p(\alpha))^2$$

最小。经数学变换, 此时 k_1, k_2 为:

$$k_1 = \frac{\sum g(\alpha_i) p(\alpha_i) \sum p(\alpha_i) t_i - \sum p^2(\alpha_i) \sum g(\alpha_i) t_i}{[\sum g(\alpha_i) p(\alpha_i)]^2 - \sum g^2(\alpha_i) \sum p^2(\alpha_i)} \quad (3-5)$$

$$k_2 = \frac{\sum g^2(\alpha_i) \sum p(\alpha_i) t_i - \sum g(\alpha_i) p(\alpha_i) \sum g(\alpha_i) t_i}{\sum g^2(\alpha_i) \sum p^2(\alpha_i) - [\sum g(\alpha_i) p(\alpha_i)]^2} \quad (3-6)$$

式 (3-5) / (3-6) 得:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{R_p}{6kD_s} = \left(\frac{k}{2D_s} \right) \left(\frac{R_p}{3} \right) = \sigma_s^2 \quad (3-7)$$

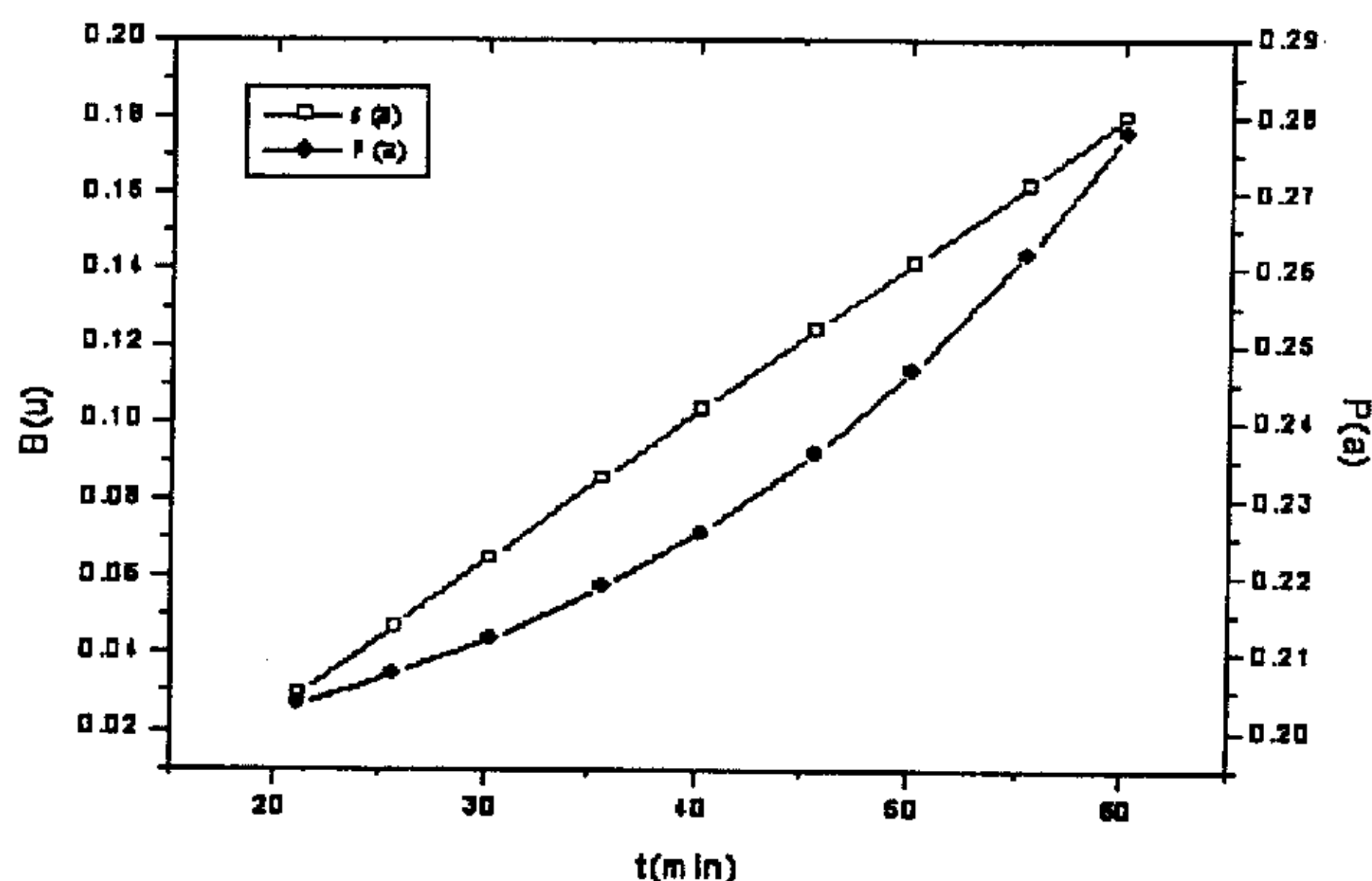


图 3-6 No3 石灰石热解产物脱硫 $F(\alpha)$ — t 曲线

计算的结果列于表 3-6。

由表中数据看出, 四个样品由化学反应控制的转化率函数与时间 t 成直线关系, 它的 σ_s^2 , 在 0.05~0.5 之间, 反应基本上由化学反应控制, 至反应

后期转化率超过 50%以后, 内扩散阻力增加, 逐渐成为两种阻力同时控制; 样品其 σ_s^2 值均大于 0.6, 最大的超过 6.0, 反应速率由两种阻力同时控制。

三种工艺条件下制成的 CaO 与 SO₂ 的反应表现出了不同的反应机理, 说明 CaO 的内部结构对它的反应性能有很大影响, 不同来源和工艺制备条件得到的钙基脱硫剂, 其气固反应的动力学机理不尽相同, 即使化学组成相同的钙基脱硫剂, 其中以热解同时脱硫产物的脱硫活性最好。

表 3-6 石灰石不同燃烧产物脱硫机理分析结果

吸硫方式		项目	1-(1- α) ^{1/3} 与 t 的关系	1-3(1- α) ^{2/3} +2(1- α) 与 t 的关系	σ^2_s	备 注
石灰石 分步热 解脱硫	No.1	线性	非线性	0.23		
	No.2	线性	非线性	0.53		
	No.3	线性	非线性	0.12		
	No.4	线性	非线性	0.06		
	No.5	非线性	非线性	6.91		
石灰石 煅烧产 物一步 脱硫	No.1	非线性	非线性	0.66		
	No.2	非线性	非线性	2.0		
	No.3	非线性	非线性	1.38		
	No.4	非线性	非线性	1.60		
	No.5	非线性	非线性	0.61		
石灰石 热同时 脱硫	No.1	线性	非线性	0.13		
	No.2	线性	非线性	0.13		
	No.3	线性	非线性	0.12		
	No.4	线性	非线性	0.06		
	No.5	线性	非线性	0.91		

表 3-7 三种脱硫反应 CaO 转化率比较

样品号	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4
反应类型					
热解产物脱硫	26.60	25.60	22.40	29.70	25.22
煅烧产物脱硫	16.80	16.24	17.78	16.31	16.87
同时热解脱硫	47.83	38.92	41.76	43.69	26.07

假设同时热解脱硫时 CaO 的脱硫不影响石灰石的热解, 即石灰石最终可以完全热解, 综合以上三种吸硫反应的结果, 在反应进行 30 分钟后, 各自 CaO 转化率列于表 3-7。可以看出, 同时热解脱硫的 CaO 转化率最高,

其次是热解产物的脱硫。煅烧产物在 950℃煅烧 1.5 小时后，可能会发生烧结，致使结构发生变化，因此脱硫效果较差。

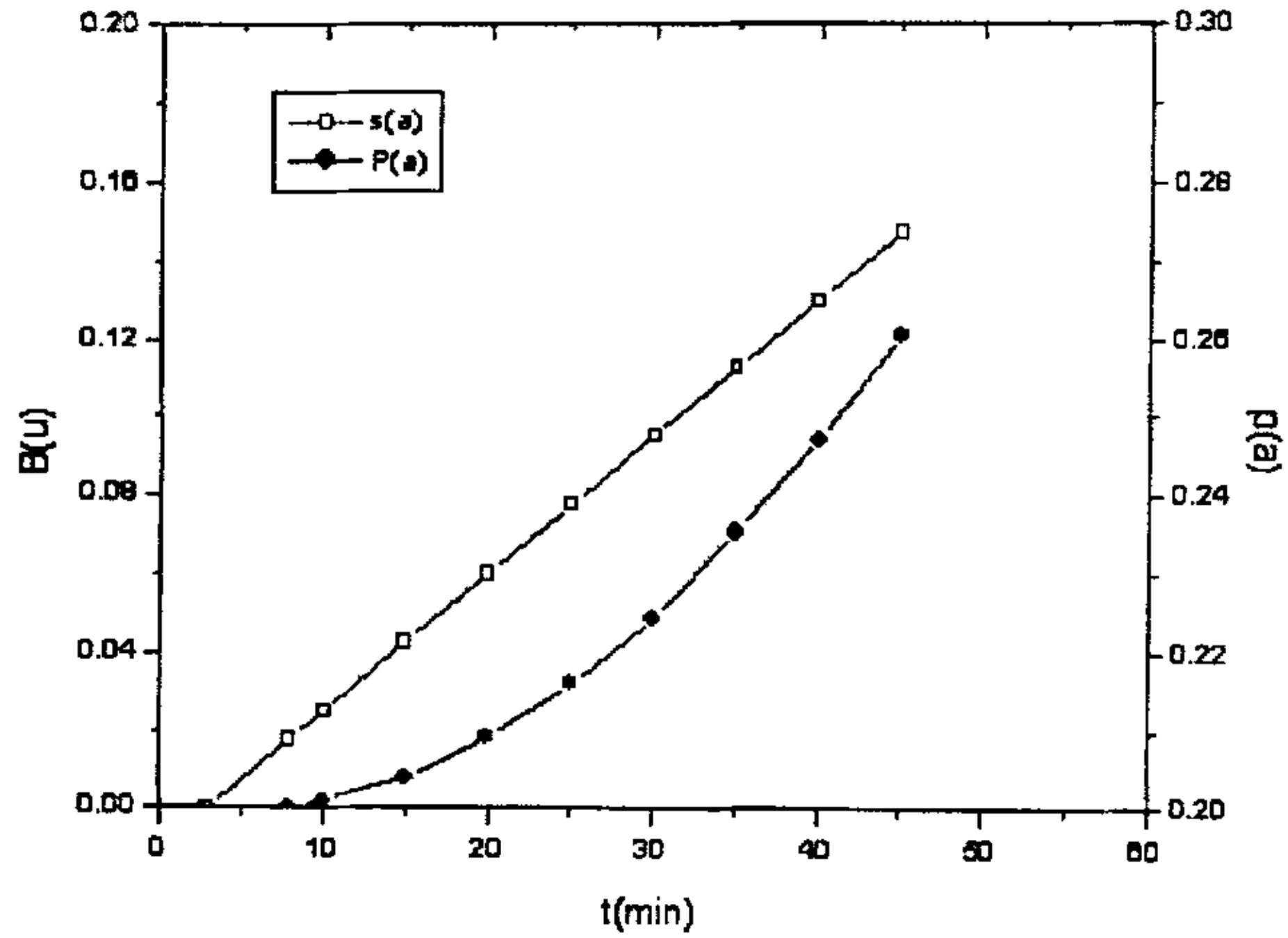


图 3-7 No4 石灰石热解产物脱硫 $F(\alpha) - t$ 曲线

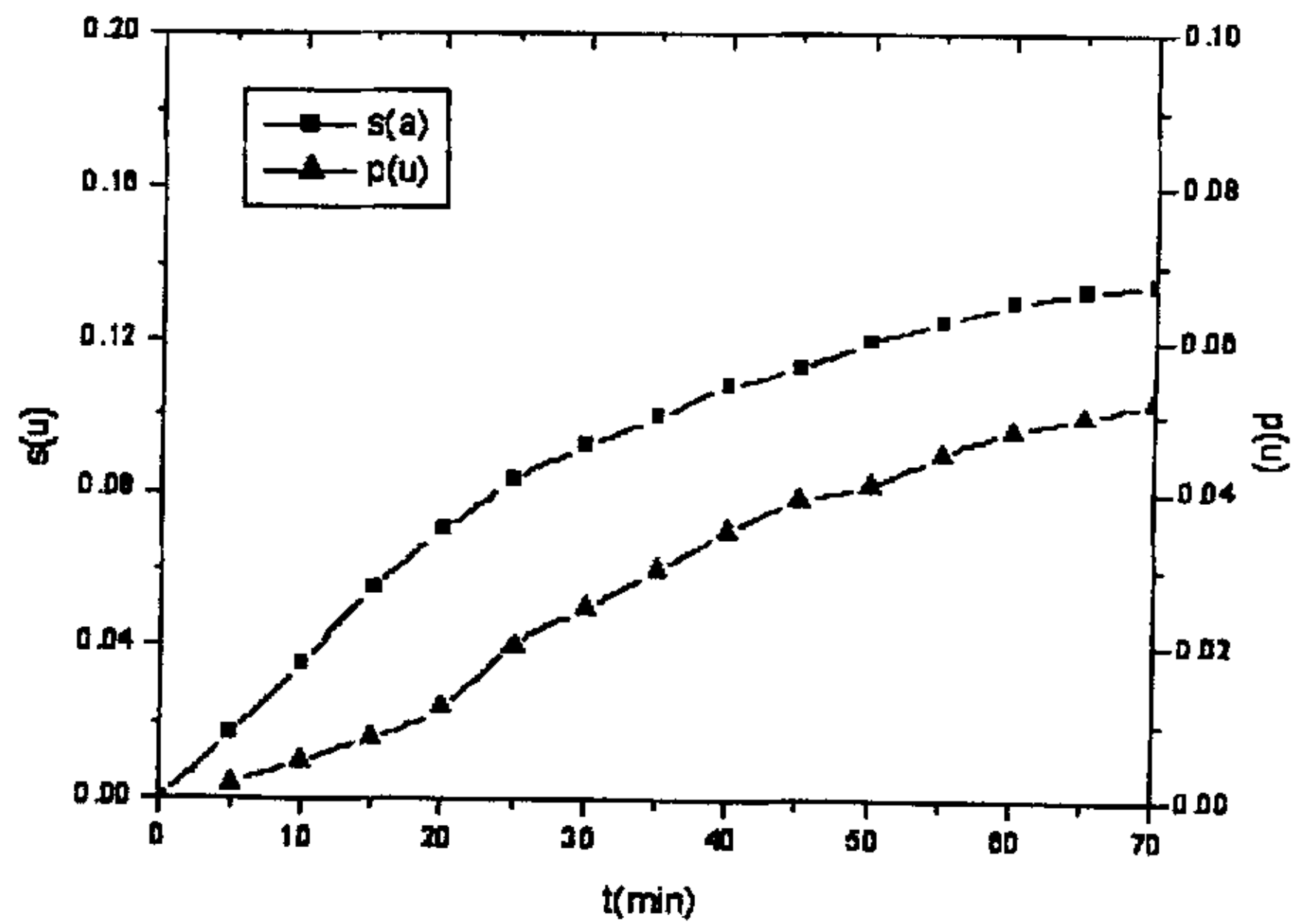


图 3-8 No5 石灰石热解产物脱硫 $F(\alpha) - t$ 曲线

3.2.4 石灰石同时热解脱硫过程分析

通常，石灰石在炉内的实际过程是在热解的同时即与含 SO_2 的烟气接触发生反应，在热天平中通入一定浓度的 SO_2 气体，线性升温时热解与吸硫同时进行，这与实际情况更接近。从图 3-9 和 3-10 可以看出，同时热解脱硫的热重曲线由两阶段组成：开始阶段为“减重”，曲线形式与石灰石的单纯热解曲线很相似；减重至最低点后，曲线开始回升，这部分为“增重”阶段。

同时热解脱硫曲线的“减重”阶段处在 $780^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 温度区间内，此时是 CaCO_3 的适宜分解温度，把这部分曲线与单纯热解曲线比较发现，前者的曲线斜率显然比后者小。这是由于在这一阶段内，虽然分解生成的 CaO 与 SO_2 接触发生脱硫反应而增重，但由于分解进行得很快，失重大于增重，因此，总体上看曲线表现为失重；随着分解率的增加，新生成大量的 CaO 与 SO_2 发生反应，增重逐渐占主要地位，曲线随即达到失重最低点，而后便开始“增重”阶段，这一阶段的曲线与石灰石煅烧产物脱硫相似。

表 3-8 石灰石同时热解脱硫热重曲线特征值

项目	试样编号	同时热解脱硫			热解产物脱硫 热重曲线特征 值
		1000ppm	2000ppm	3000ppm	
达最低点 时时间	No.1	5.0	4.5	3.5	6.0
	No.2	5.0	5.0	4.5	7.5
	No.3	5.0	4.0	4.5	6.5
	No.4	5.0	4.0	3.5	6.5
	No.5	5.0	4.5	5.5	5.5
最低点时 重量	No.1	6.37	6.79	7.84	6.0
	No.2	6.32	6.68	6.84	5.90
	No.3	6.27	6.84	7.0	5.80
	No.4	6.20	6.60	7.07	5.80
	No.5	5.96	6.27	6.70	5.80

表 3-8 列出了不同浓度下同时热解脱硫曲线最低点时的重量和时间，并与分步热解的时间和重量相比较，同时热解脱硫因为在热解时即有脱硫增重，到达最低点的时间比单纯热解时要短，重量要高些；且随浓度增高，到达最低点时的重量逐渐加大，可以作这样的设想，随 SO_2 浓度的升高，脱硫速率提高，当它高于热解最大速率时，热重曲线上的失重峰将很不明显，

同时热解吸硫曲线将不能分段分析。

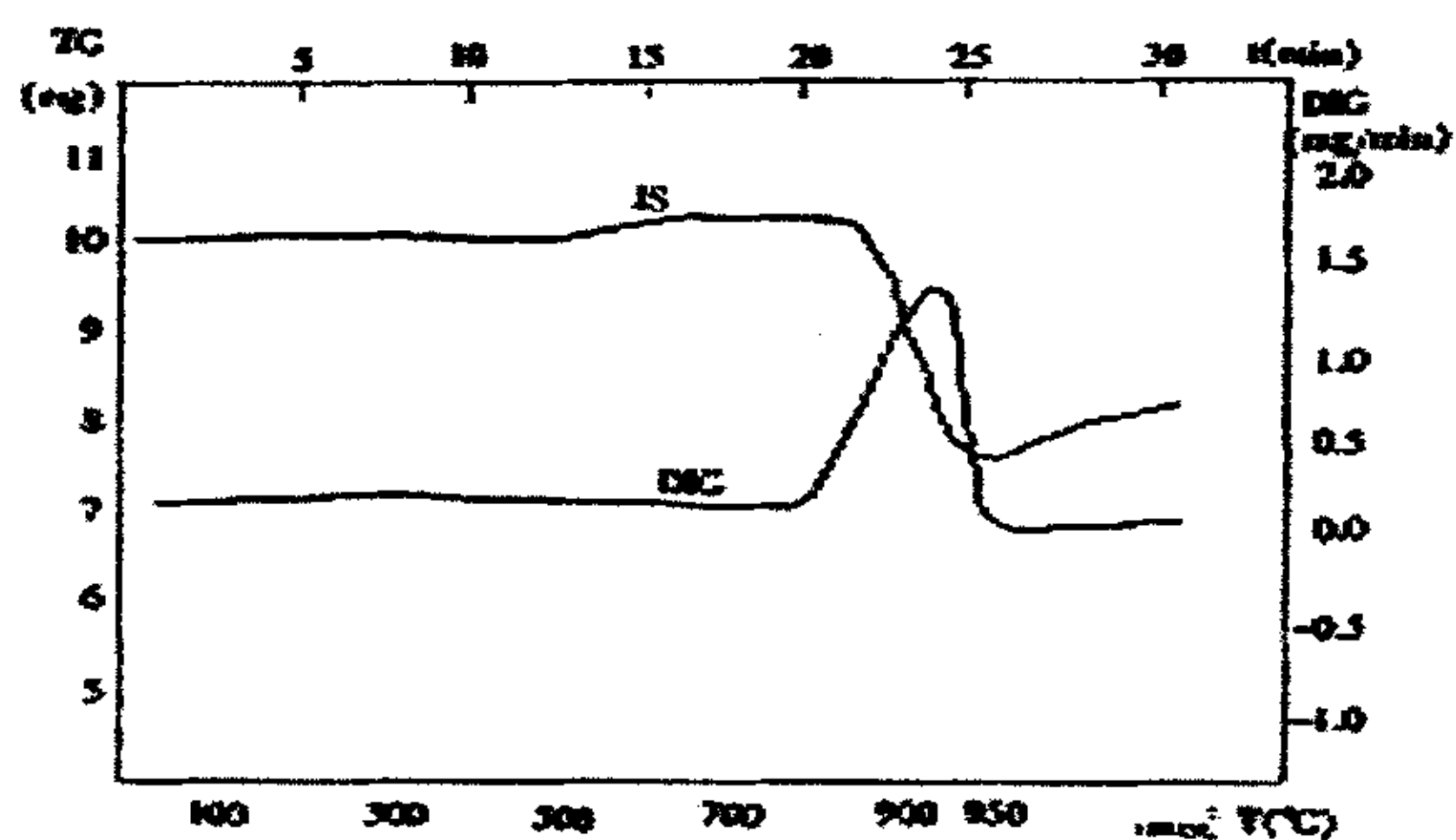


图 3-9 No1 石灰石同时热解脱硫热重曲线 ($\text{SO}_2=3000\text{ppm}$)

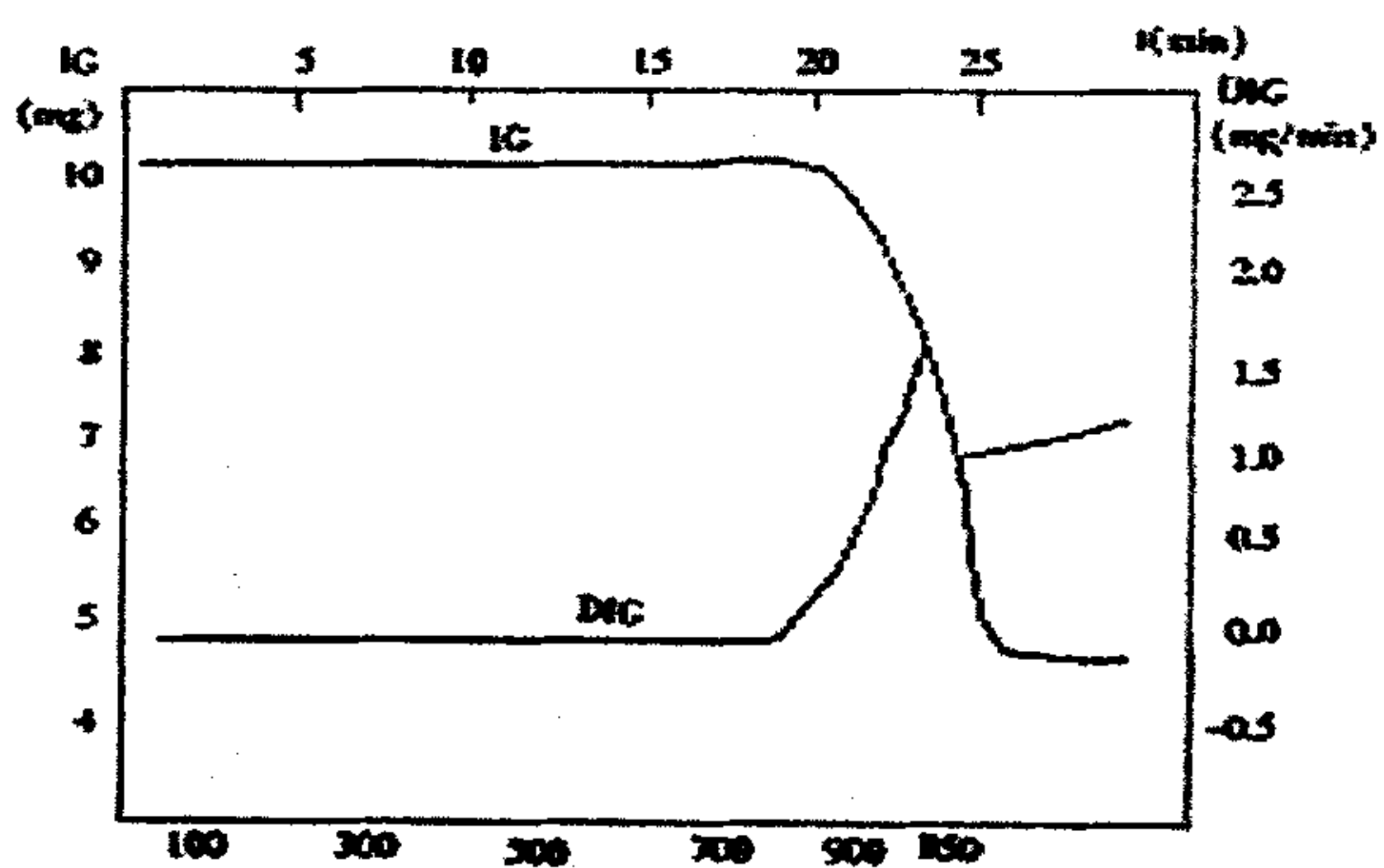


图 3-10 No4 石灰石同时热解脱硫热重曲线 ($\text{SO}_2=3000\text{ppm}$)

3.2.5 SO_2 浓度对石灰石的同时热解脱硫活性的影响

在 SO_2 浓度为 $12000\text{ppm} \sim 15000\text{ppm}$ 时, 对石灰石样品进行同时热解吸硫的热重分析, 结果与 SO_2 浓度较低的稍有不同:

总的趋势是，反应开始时表现为增重，这是因为 CaCO_3 与 SO_2 直接发生了反应，热解速率与固硫速率相当而固硫生成物 CaSO_4 摩尔质量较大而致，总的来看反应机理发生了变化，有待深入研究；而当达 CaCO_3 的最适宜分解温度区域， CaCO_3 快速热解，失重才大于增重，随着热解份额的加大，脱硫增重大于失重。

3.2.6 脱硫温度对石灰石热解同时脱硫活性的影响

在低于 900°C 时， CaO 与 SO_2 的反应情况见以 500°C 、 700°C 、 900°C 恒温条件下热解同时脱硫试验。当反应温度为 900°C 时， CaO 的转化率最高， 700°C 、 500°C 时依次降低，反应模数的值则是温度越高越小；具体数据见表 3-9 由此得出这样的结论，石灰石热解产物与 SO_2 在恒温时的反应由化学反应和内扩散阻力同时控制，由于反应为放热反应，温度升高对化学反应速度起抑制作用，高温时反应主要由化学反应阻力控制。

表 3-9 CaO 低恒温脱硫转化率及反应模数计算结果

项目 温度 $^\circ\text{C}$	30 min 增重 $\Delta Gt/\text{mg}$	t=30 min 转化率%	σ^2_s	备 注
500	10.96	6.72	4.94	
700	12.24	15.68	1.47	浓度 3000ppm
900	12.32	16.24	0.37	
900 线升	12.32	16.24	2.0	线性升温

3.3 本章结论

1、石灰石的脱硫活性与固体成份及本身的结构、组成特性有关。石灰石的 CaO 含量越高脱硫活性越高，同时，石灰石的组成成份对石灰石的脱硫活性影响较大以 4 号产品的脱硫活性为最佳。

2、制备 CaO 的工艺过程影响其脱硫活性，在本文所研究的三种工艺过程中——热解产物脱硫、煅烧产物脱硫、热解同时脱硫，以热解同时脱硫的脱硫效果最好。

3、在热解同时脱硫工艺过程中，反应物 SO_2 的浓度对热解同时脱硫的活性影响较大， SO_2 的浓度太低，反应处以扩散控制，影响反应转化率；浓度太高，反应产物硫酸钙在 CaO 表面结晶，阻止了 SO_2 在 CaO 表面的扩散，影响脱硫剂的脱硫活性。所以在一定的工艺过程中，应当适当调整 SO_2

的浓度与脱硫剂的浓度比。通常，石灰石与 SO_2 的反应基于 CaCO_3 的分解，此时热解脱硫反应可以分为“热解”和“脱硫”两个阶段来分析；当 SO_2 浓度高于某一极限值时，分段分析将不再适用，石灰石与 SO_2 的反应机理可能会发生变化。

4、反应温度对热解同时脱硫的效果影响较大，其中当反应温度为 900 度时脱硫剂的脱硫活性最高，脱硫效果最佳。

第4章 生石灰水合活性试验

锅炉尾部增湿活化是提高脱硫率的关键环节之一，只有增湿活化脱硫率提高，才能保证脱硫率的提高；另外，减小活化装置的体积将是降低一次投资成本的主要途径，而能否实现这一目标则首先取决于活化装置内 CaO 水合活性，CaO 的水合活性越强，脱硫的效率越高。

本研究中基于 CaO 水合为放热反应，通过测定 CaO 水合后的系统温升，通过温升的高低确定 CaO 的水合活性，水合过程的温升越高，CaO 的水合活性越大，反之，水合活性越小。自行研制了试验装置，分析比较 CaO 的水合活性。研究表明，该试验装置和工艺方法简单可靠，能够得到判定 CaO 水合活性的数据，对不同活性的 CaO 予以分类。在此基础上，探讨了石灰石烧结与温度和时间关系，失活 CaO 恢复活性的可能性等问题，获得了初步的资料。

4.1 试验装置和试验方法

4.1.1 原理

CaO 与水可发生激烈的水合反应，反应方程式如下：



其中， $\Delta H_{298}^\circ = -65.2 \text{ kJ/mol}$

当水温为 T_0 时，一定量的 CaO 与 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 毫升水混合，反应放热使水—固系统温度升高，绝热反应器内达到平衡时水温为 T ，此时热平衡方程为：

$$C_p m (T - T_0) = W / 56 \times \Delta H$$

式中： C_p ——试验系统的热容量，kJ/k

m ——水的质量，kg

W ——CaO 质量，kg

ΔH ——室温下 CaO 与水反应的反应热，此处假定 $\Delta H \approx \Delta H_{298}^\circ =$

65.2kJ/mol

记录水—固系统温度 T 的变化情况及最高温升，通过与计算结果比较，可以反映 CaO 水合反应快慢、反应完成时间等。

4.1.2 试验装置

CaO 水合反应测试装置由绝热反应器、热电偶、搅拌器和记录仪等组成，见图 4-1。绝热反应器由保温瓶和密封盖组成，保温性能测试结果见表 4-1。由于水合试验最长不超过 5 分钟完成，且系统温升大多低于 50°C ，可以认为在测定期间，反应器绝热性能良好。搅拌使固、液混合均匀，系统温度迅速均一，热电偶滞后误差不超过 0.5sec，由函数记录仪记录下热电偶输出的毫伏值，再查出相应的温度。

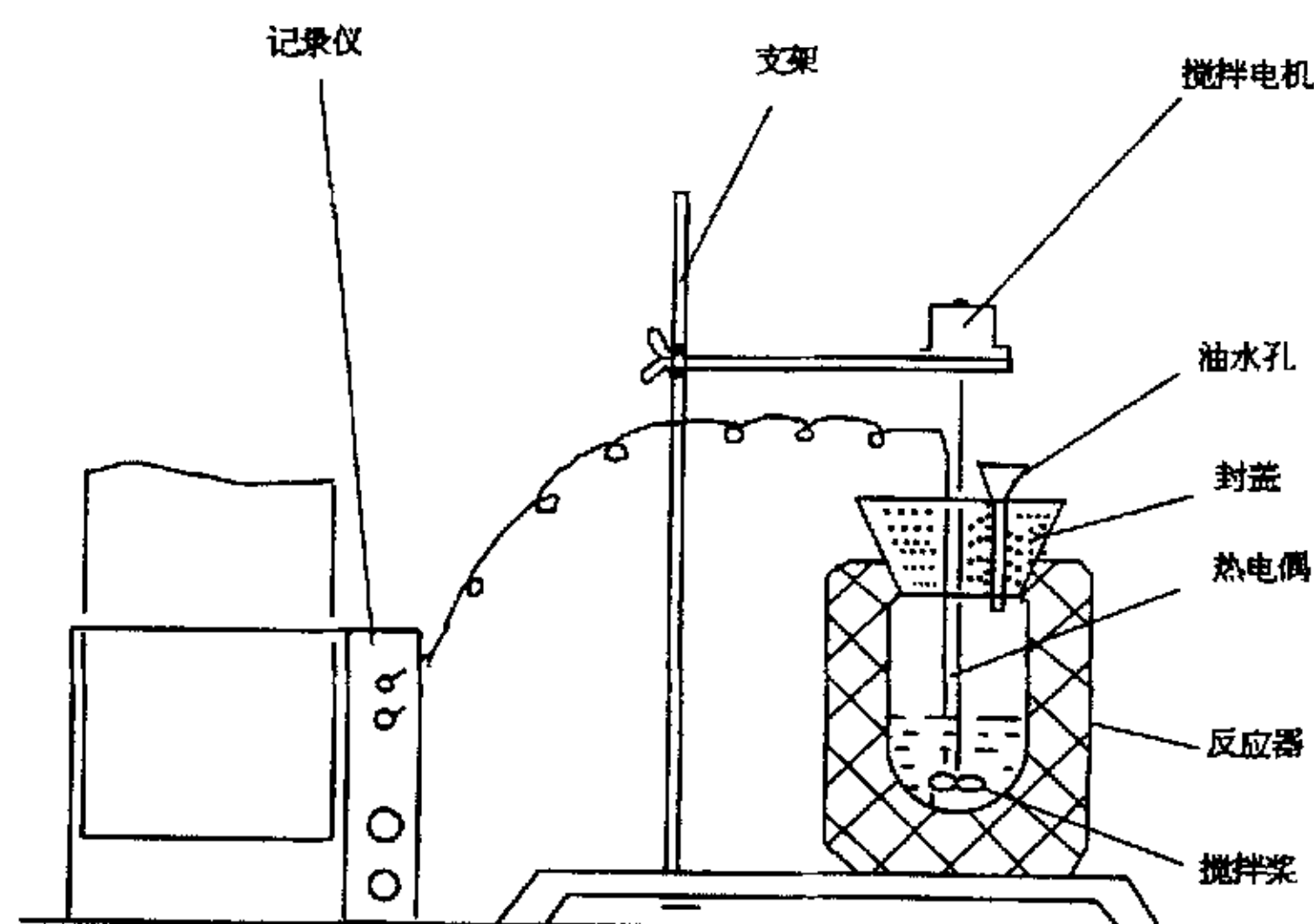


图 4-1 CaO 水合活性测定试验装置示意图

表 4-1 保温瓶保温效果表（水量 200 ml）

初始水温 $^{\circ}\text{C}$	保温时间 min	温 降 $^{\circ}\text{C}$
80	30	9
70	30	6
60	30	5
50	30	3.5

4.1.3 试验样品的制备

将石灰石样品制成粒度 200 目筛筛下的粉样，称取 20g 盛于 $120 \times 60 \text{ mm}^2$ 的灰皿中，置马弗炉中，室温下开始升温，升至试验要求的温度时恒温煅烧，恒温煅烧时间据具体工况定，制出的 CaO 试样置于干燥器内保存，并在 24 h 之内进行测定，试验用石灰石的成份分析结果见表 4-2。

表 4-2 石灰石样品成份分析结果

样品编号	成 分 %				
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃
No.1	54.58	0.95	1.07	0.23	0.06
No.2	53.30	0.40	2.89	0.90	0.32
No.3	55.65	0.15	1.92	0.16	0.05
No.4	55.03	0.29	2.35	0.20	0.05
No.5	56.00				
No.6	45.17	8.71	12.19	0.22	0.05
No.7	54.83		1.28	0.19	0.00
No.8	51.17	1.90	2.89	0.90	0.38

4.2 试验条件确定

选取五种石灰石，分别在 750℃、950℃和 1250℃马弗炉中煅烧 1.5 h，制出的 CaO 试样用于做水合活性测定，同时在热天平上测定热解热重曲线，检验石灰石热解是否完全。通常认为碳酸钙的热解温度高于 825℃，所选样品中除 No.5 为碳酸钙化学试剂外，其它四种均为天然石灰石，由于存在杂质和内部结构差异，其热解温度较低，约 700℃左右开始分解，且在此温度下热解特性也不同于快速热解 (>950℃时)，此处选用 750℃煅烧以便与 950℃比较。

测定时先将 200ml 水注入保温瓶内，加盖密封开始搅拌，称取 20.0 g (准确至±0.2g) CaO 试样均匀加入保温瓶内，记录毫伏值变化情况。图 4-2~4-4 是五种石煅烧后的水合活性测定结果，图中纵坐标是通过热电偶分度表查出的与记录毫伏值相对应的温度，表 4-3 是分析计算结果。可以看出，750℃、950℃下煅烧出的 CaO 水合时，理论计算温升值与实际测定的值很接近，约 40sec 就达到最高温升；而 1250℃煅烧的 CaO 实际最高温升则低于理论值，且表现出持续缓慢的上升趋势，说明这时 CaO 与 H₂O 的反应比较缓慢。这一现象可以证明 CaO 在 1250℃已经发生烧结，其孔隙及晶格结构发生变化，在某种程度上影响 CaO 的水合特性。

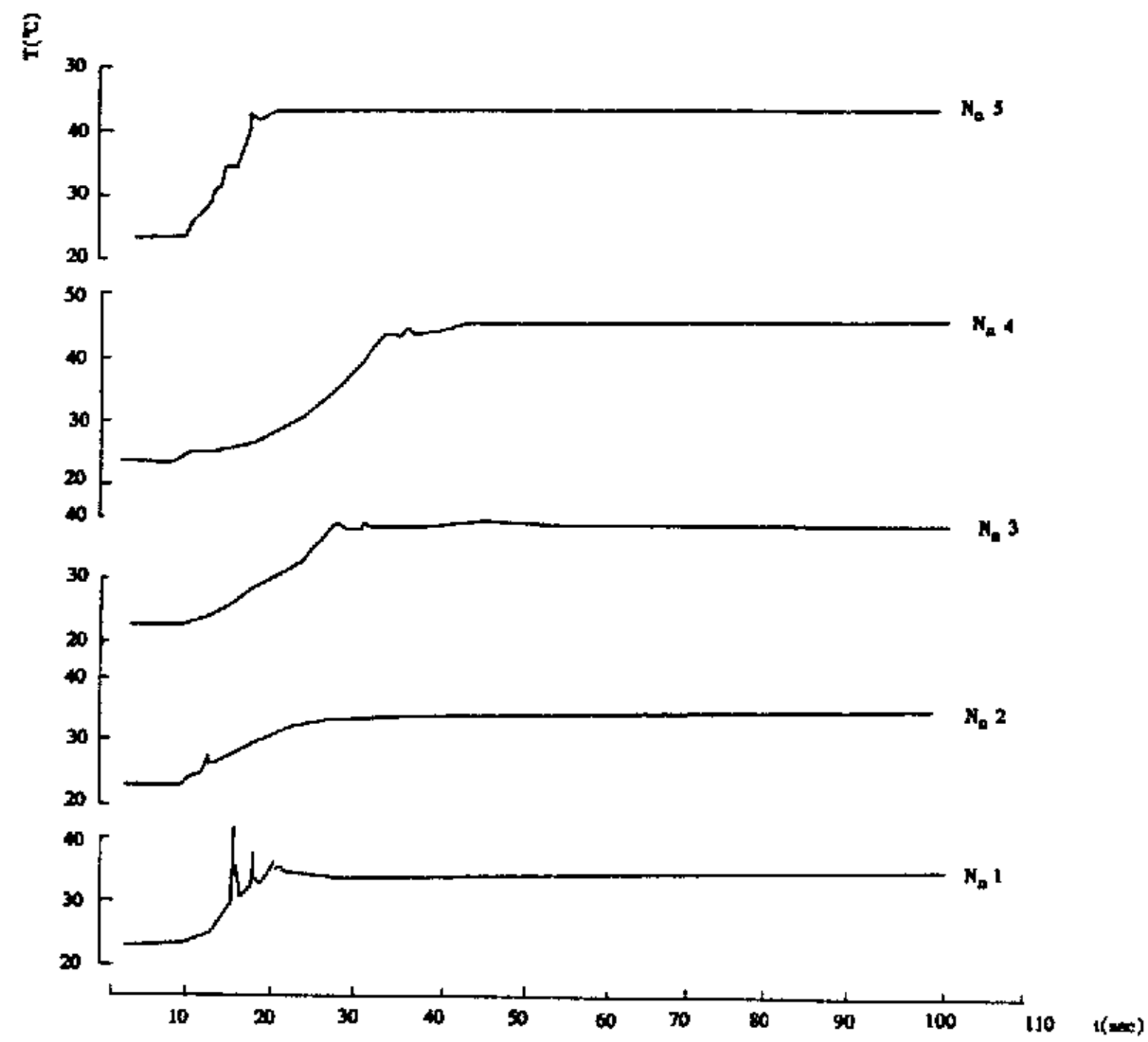


图 4-2 改进工艺前各种试样水合活性测定结果（750℃）煅烧样

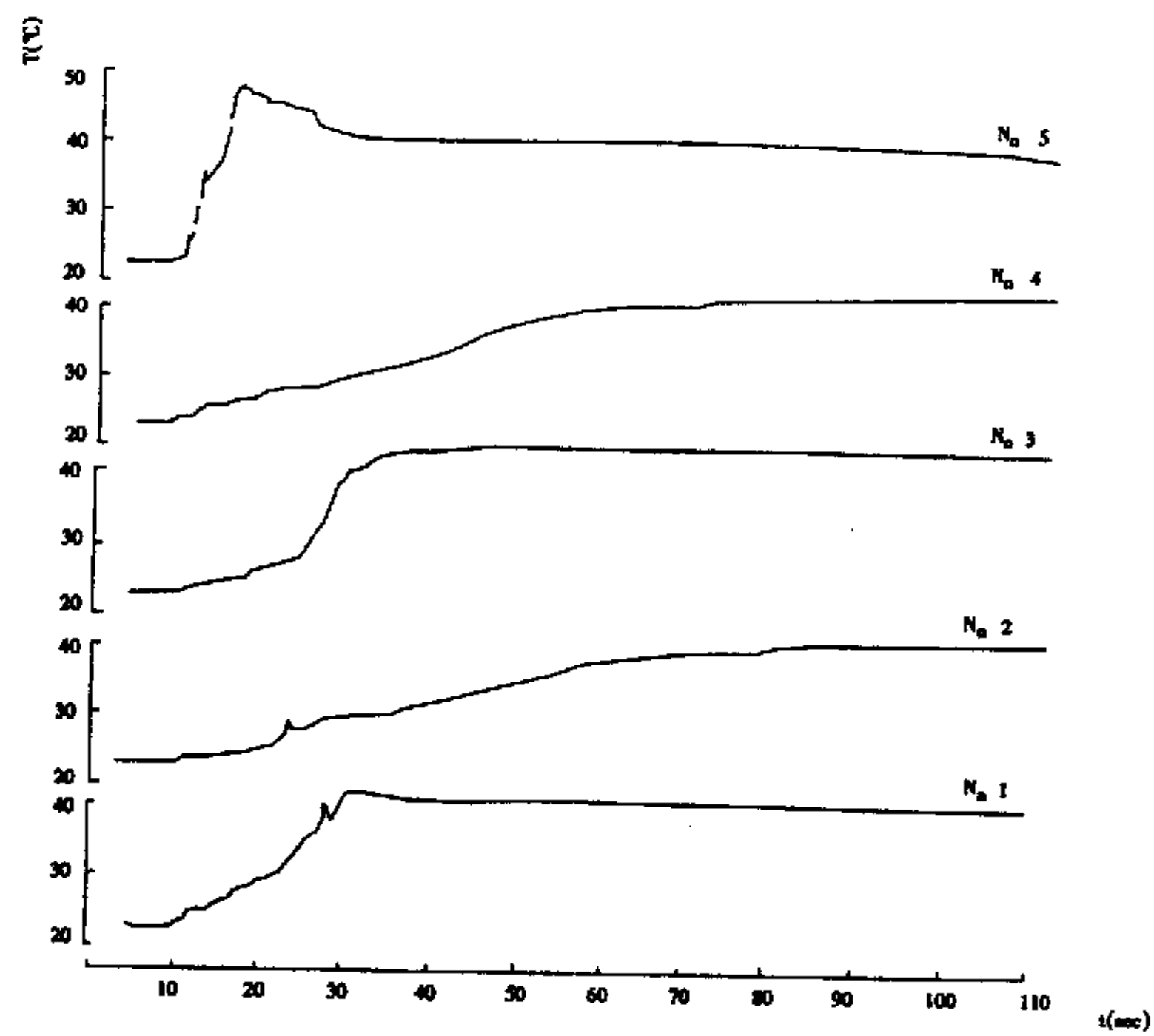


图 4-3 改进工艺前各种试样水合活性测定结果（950℃）煅烧样

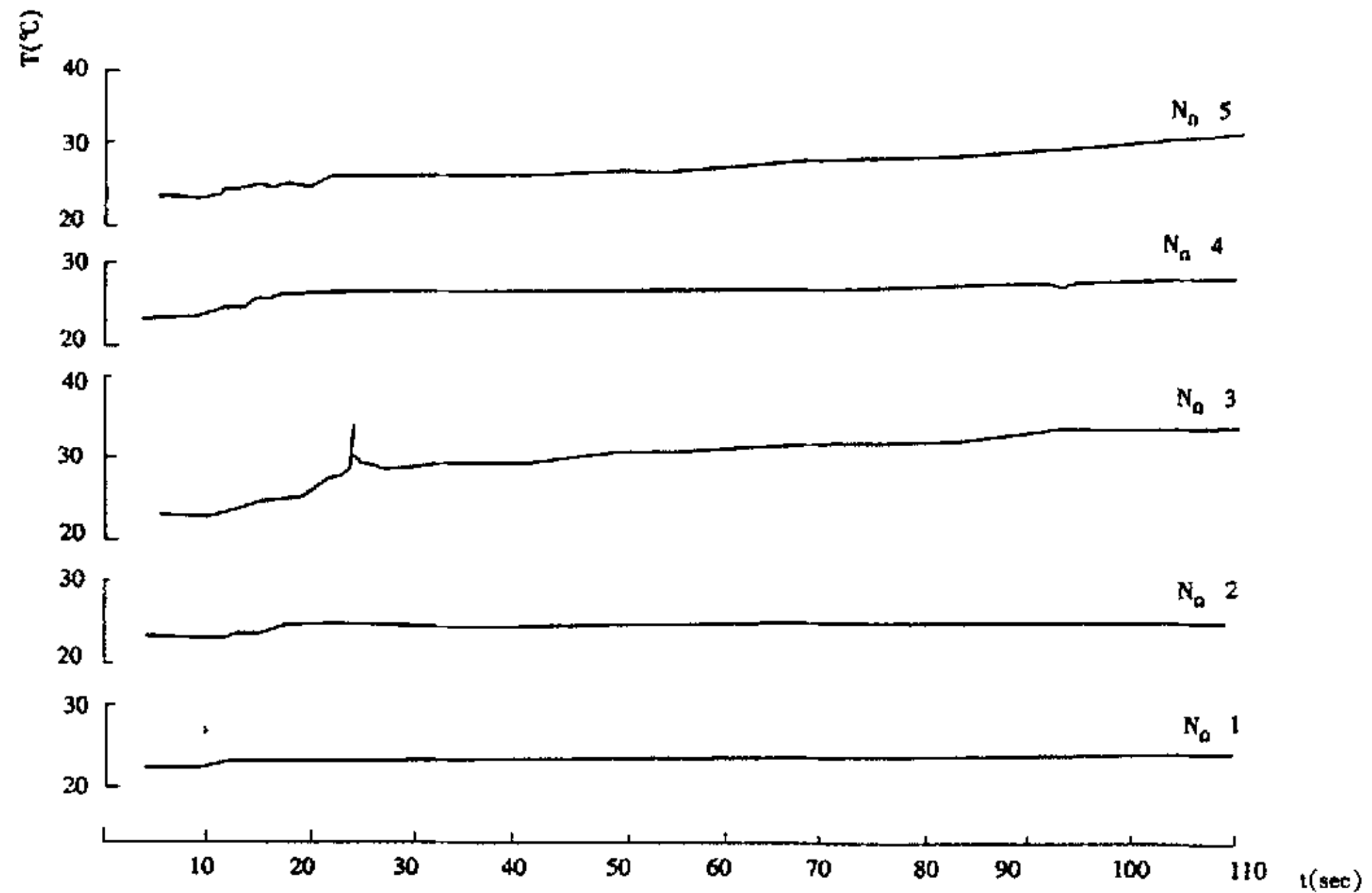


图 4-4 改进工艺前各种试样水合活性测定结果（1250℃）煅烧样

表 4-3 五种 CaO 试样水合活性测定结果分析表

试样 编号	煅烧温度 ℃	初始水温 ℃	最终温度℃		理论终温 ℃	40 秒时温度 ℃
			温度计	热电偶		
1	750	30	41.5	41.0	41.0	44.2
	950	30	49.5	50.6	50.6	
	1250	30	42.5	39.0	39.0	
2	750	29	46.0	45.0	45.0	45.7
	950	30	49.0	49.5	49.5	
	1250	30	46.0	42.5	42.5	
3	750	29	42.5	44.5	46.0	10.4
	950	30	49.2	52.0	54.0	
	1250	30	49.0	48.0	54.0	
4	750	30	48.0	50.5	51.8	4.2
	950	30	48.0	50.5	54.2	
	1250	30	51.0	50.5	56.5	
5	750	30	49.0	49.0	49.6	4.2
	950	30	49.0	48.0	49.9	
	1250	30	54.0	52.5	57.0	

比较相同试样的平行测定结果发现，虽然系统最终能达到一致温升高度，但由于两次测定时加样速度和均匀程度不同，导致了平行测定曲线形式上的差异，见图 4-5。加样时间作为试验的重要影响因素，如果不能准确控

制, CaO 水合速度的快慢则可能被加样时间的延长所掩盖, 从而影响测定结果的可信度。

为解决上述问题, 对测定工艺进行了改进。测定时令保温瓶内胆及搅拌器等部件自燃干燥 (与室温一致), 称取 $20.0 \pm 0.2\text{g}$ CaO 试样放入保温瓶内, 铺平, 盖好密封盖, 开启搅拌器, 由密封盖上的加水孔注入 200ml 水 (准确到 $\pm 2.5\text{ml}$), 加水时间为 8sec。两种 CaO 试样的改进工艺测定结果见图 4-6 和图 4-7。相同试样间的平行测定具有良好的重复性, 消除了加样时间不同引起的系统误差, 使不同试样的水合速度具有了可比性。

对以上试样做了热解热重分析, 发现在 750°C 煅烧出的 CaO 试样中仍有部分 CaCO_3 存在, 而在 950°C 煅烧出的试样中没有 CaCO_3 , 见图 4-8 和 4-9, 说明在试验设定的时间内, 温度较低时石灰石不能完全分解。为便于比较, 建议在制备 CaO 水合活性测定试样时, 将温度设在高于 825°C 。

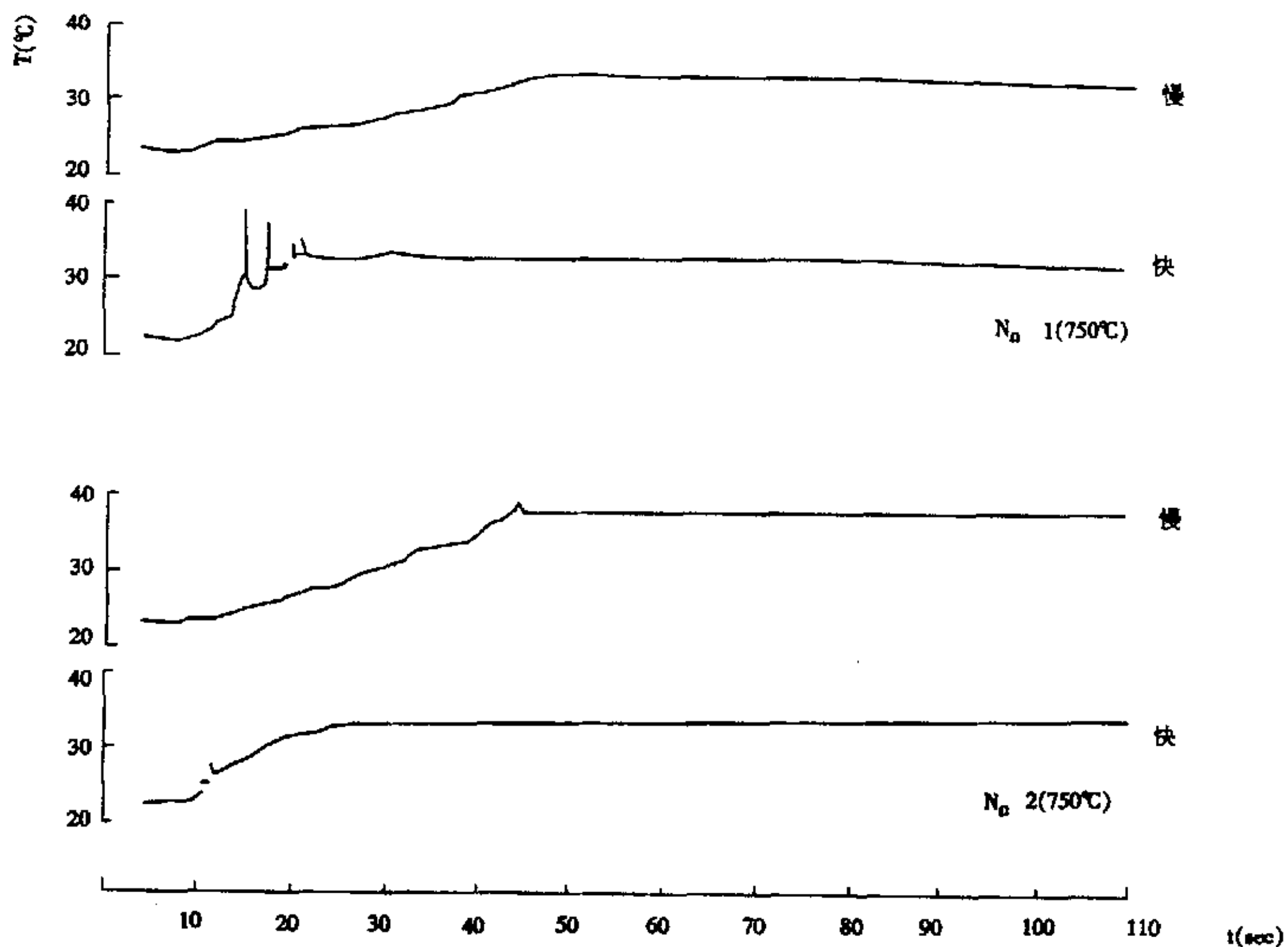


图 4-5 加样时间对测定结果的影响

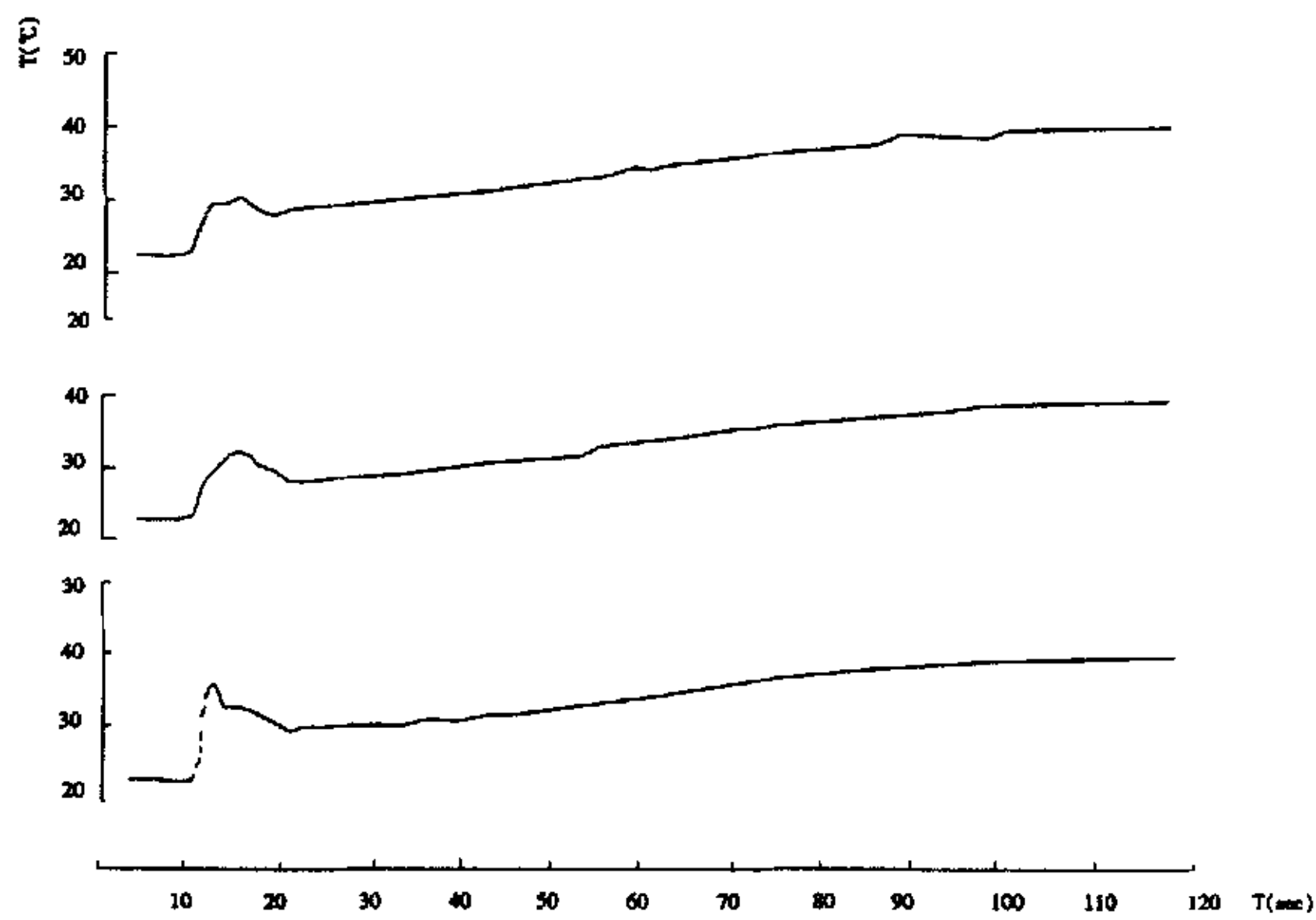


图 4-6 改进工艺后 No.2 试样（950℃）煅烧]水平测定结果

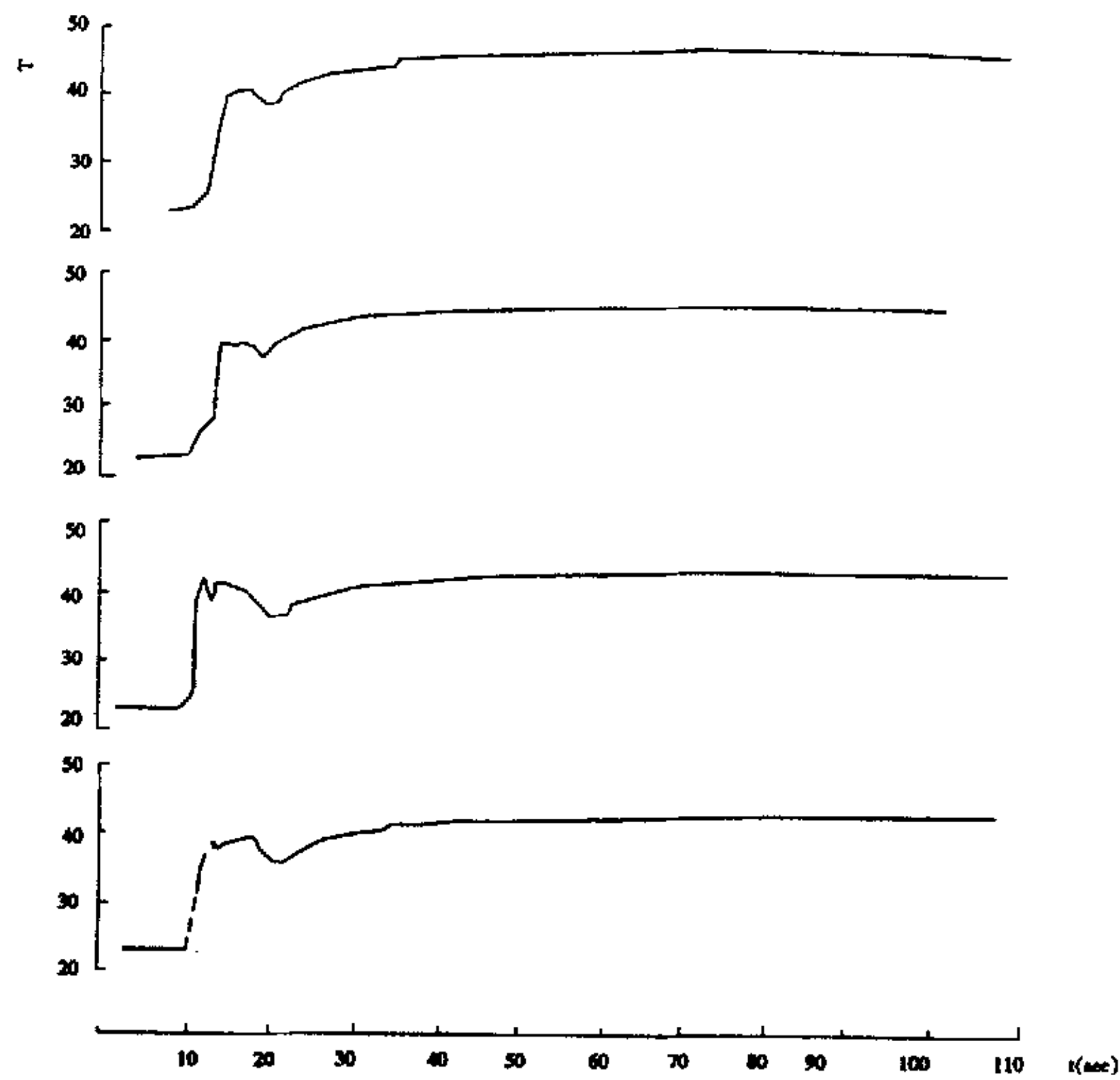


图 4-7 改进工艺后 No.3 试样（950℃）煅烧水平测定结果

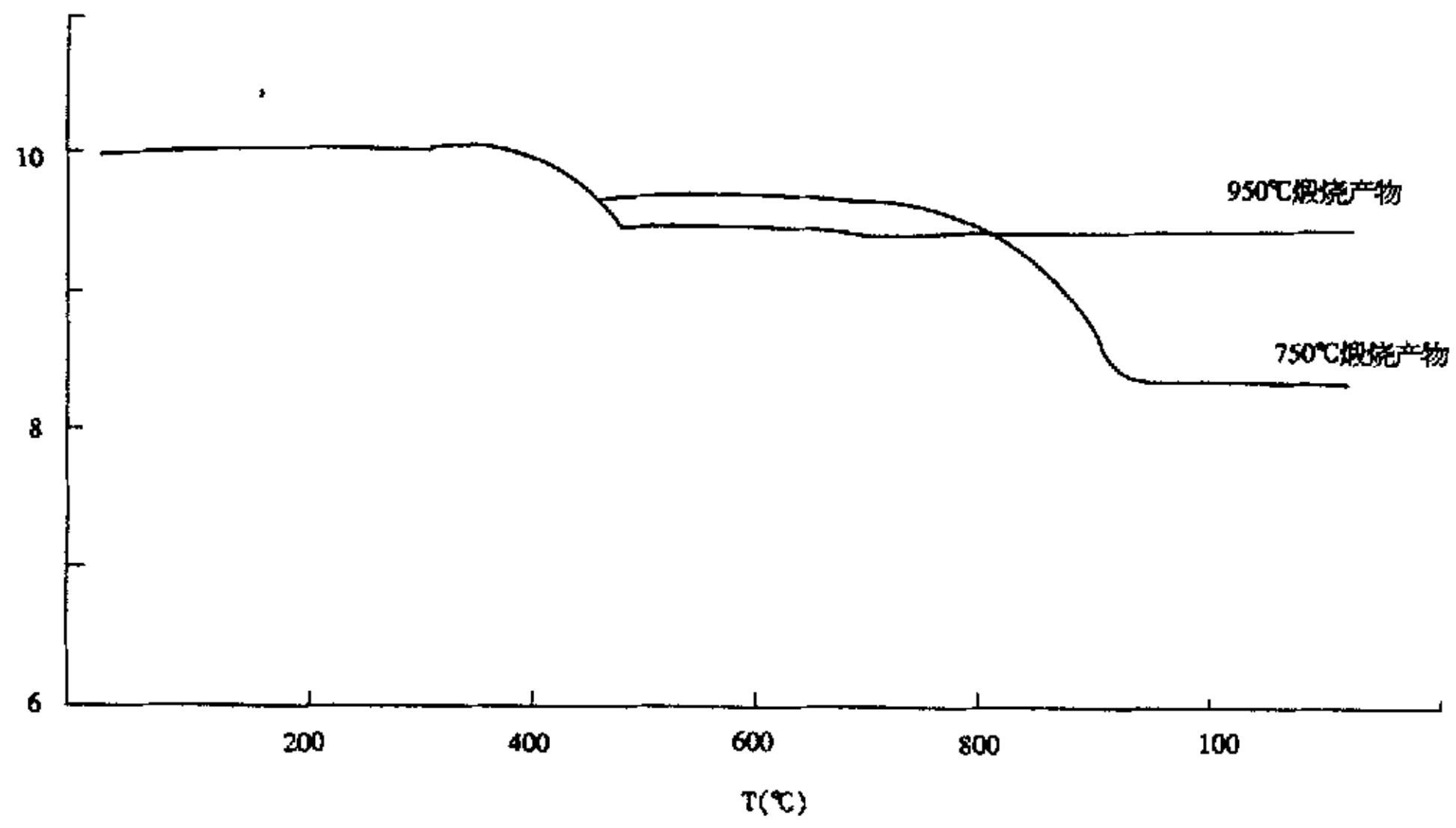


图 4-8 No.1 石灰石煅烧产物热重分析结果

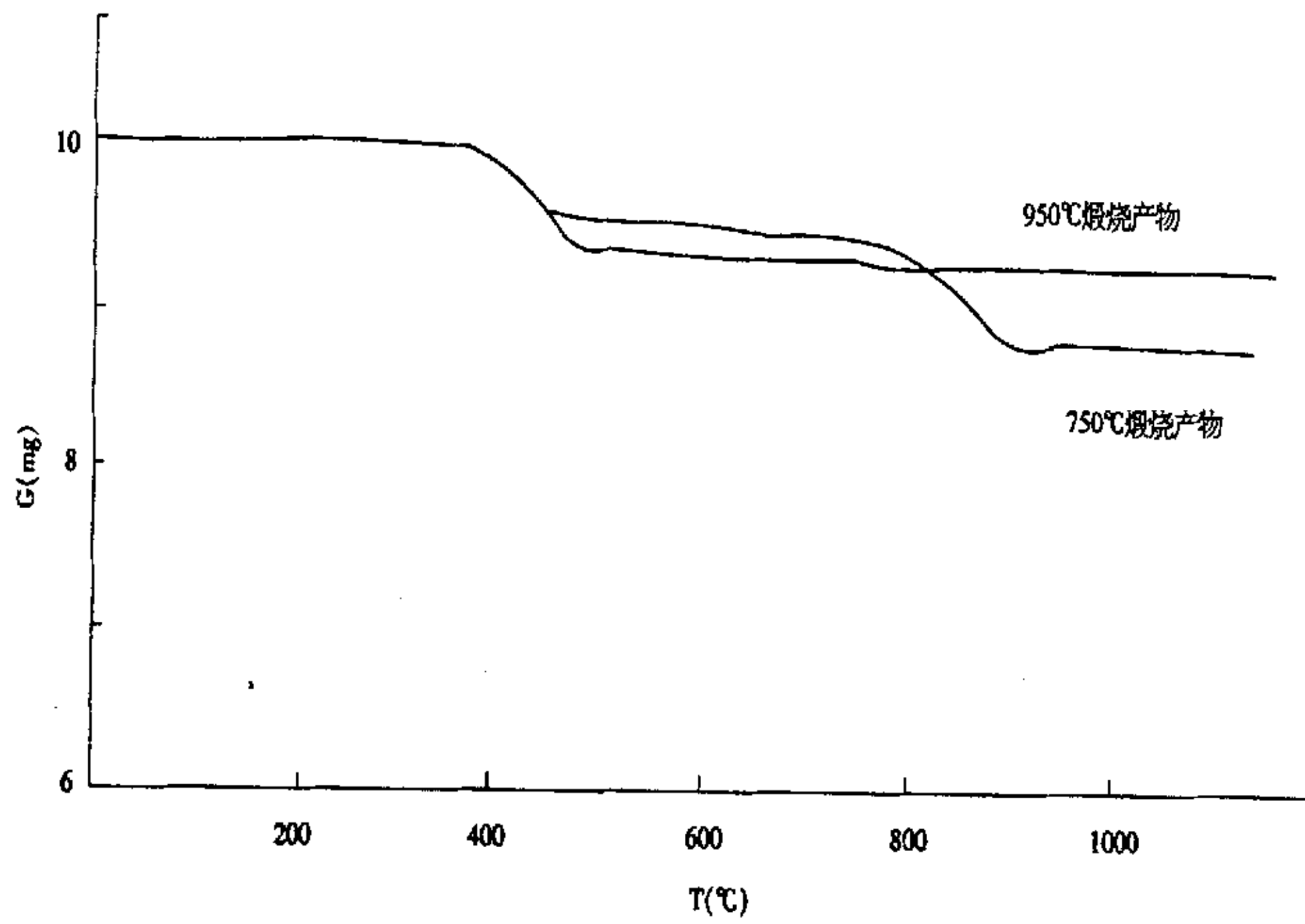


图 4-9 No.5 石灰石煅烧产物热重分析结果

4.3 试验结果及分析

4.3.1 CaO 水合活性的判别及分类

在改进的工艺条件下,选取若干石灰石样品,在 950℃ 马弗炉中煅烧 1.0h,制成的 CaO 试样进行常温水合活性测定。综合分析测定结果,不同 CaO 的水合活性有很大差异,大致可以分为三类,典型的几种 CaO 试样水合活性测定曲线见图 4-10 和 4-11。

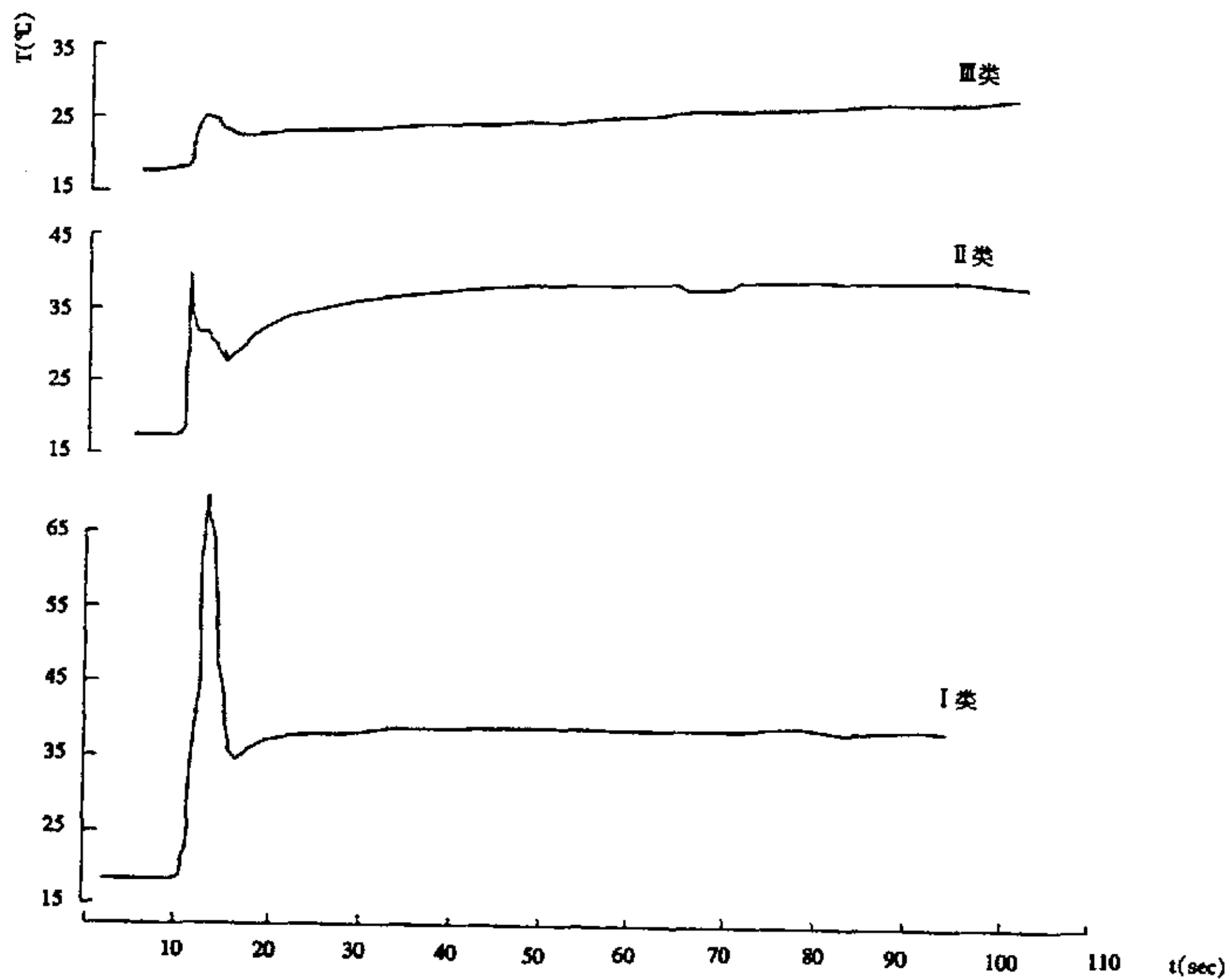


图 4-10 CaO 水合活性典型测定曲线示例 I

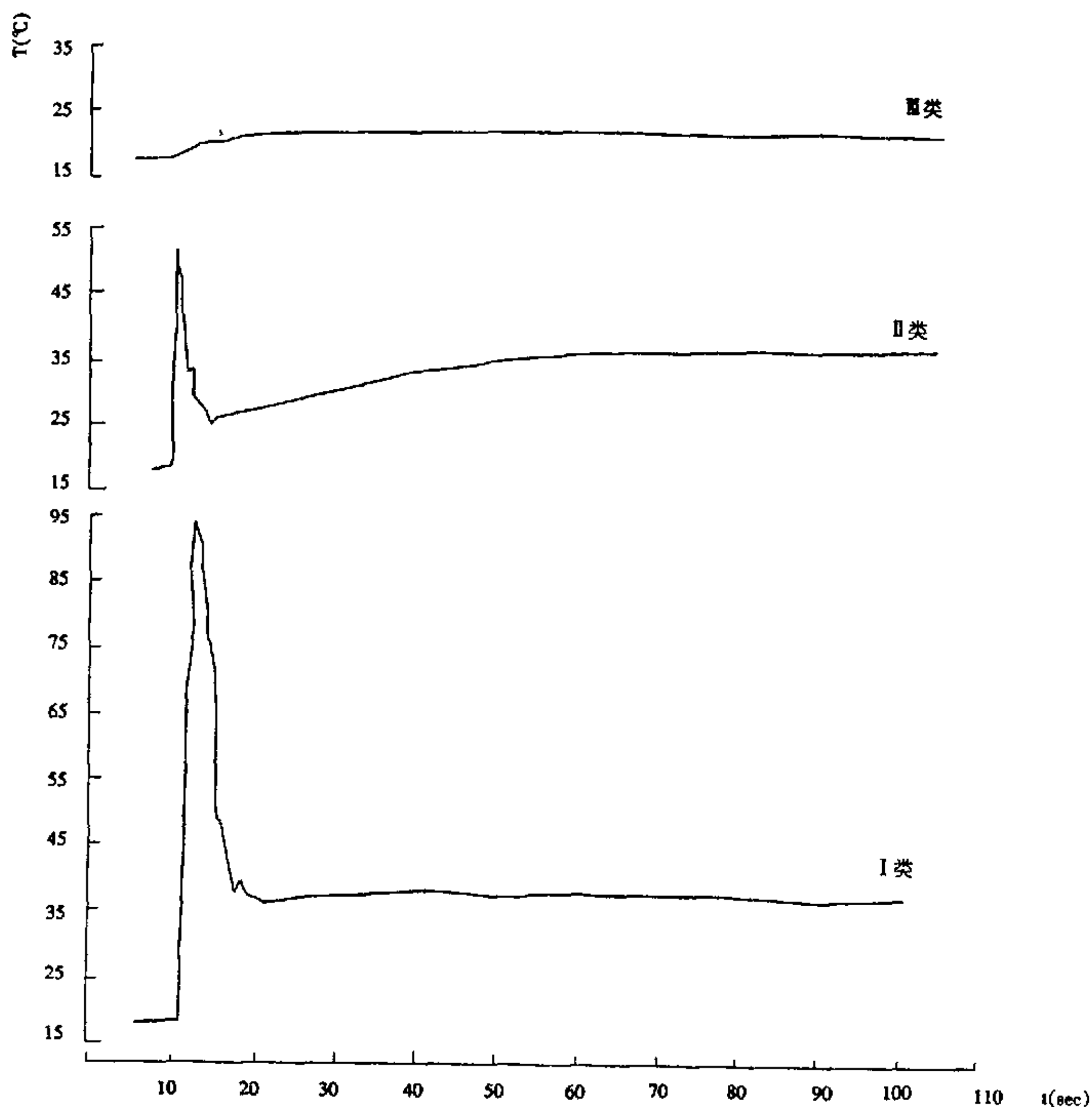


图 4-11 CaO 水合活性典型测定曲线示例 II

a. 第一类 CaO 的水合活性极好, CaO 与水混合瞬间即发生剧烈放热。时间—毫伏曲线上出现峰值较高的冲击峰, 通常在 20sec 内液-固系统即可达到最终温度, 曲线走平。说明这类 CaO 与水的反应速度很快, 可认为这类 CaO 的水合活性极好, 是适宜作尾部增湿活化固硫剂的原料。

b. 与第一类 CaO 相反, CaO 与水化合时, 表现为持续、缓慢的放热, 曲线平缓上升没有冲击峰, 达到最终温度的时间较长; 甚至有部分 CaO 没有参加水合反应, 最终温度比计算值低。这类 CaO 的水合活性较差, 不宜作为增湿活化固硫剂, 将这类 CaO 定为第三类。

c. 第二类 CaO 的常温水合情况介于前两者之间。水合活性测定曲线开始时也有冲击峰，只是峰值较第一类 CaO 要小得多；冲击峰结束后，曲线还需经过一段时间的缓慢上升才能走平，系统达到最终温度的时间为 20~60 sec，将这类 CaO 定为第二类。

表 4-4 列出了几种 CaO 的水合活性测定曲线的分析结果，可以直观地了解这三类 CaO 的特征。

表 4-4 CaO 水合活性典型曲线分析结果

序号	峰值 mV	终温 ℃	达终温时间	t=10 秒时 完成率*	活性类别
1	2.3	39	20	0.94	极好
2	0.9	39	36	0.76	一般
3	0.3	36	>350		较差
4	3.2	41	20	0.90	极好
5	1.4	36	50	0.50	一般
6	无	21	>500		较差

注：*. t=10 sec 时的毫伏值与终毫伏值的比值

2. 水温 17℃，室温 16℃

注：*. 试验结果用 t=10 秒时的毫伏值与最终值之比计算

试验环境：G=Σy²_i=6.15 G₂=37.82 CT=G²/9=4.20

比较表 4-5 中成分分析数据和图 4-10、图 4-11，No.6 石灰石中 SiO₂ 和 MgO 含量较高，但煅烧出的 CaO 水合活性与 No.1 试样很接近，说明杂质的存在不会降低 CaO 水合活性，相反有可能改善 CaO 的活性，这为今后提高 CaO 活性的研究提供了一点依据。

试验中还发现，第一类 CaO 水合后的浆液均匀、黏稠，固体颗粒细密，液固混合良好；而水合活性较差的第三类 CaO 水合后的浆液可以明显看出液固分层，固体颗粒较大。值得注意的是，上述现象是否说明第一类 CaO 与第三类 CaO 的水合反应存在机理上的差别，还需进一步证实。

4.3.2 烧结现象的试验研究

烧结是指固体在达到一定温度时，自发产生填充固体内部孔隙的现象。一般认为，固体烧结后会有体积收缩、反应活性变差等现象。烧结实验表明 No.1 石灰石在 950℃ 时烧出的试样比较蓬松，颜色洁白；而在 1200℃

烧出的试样体积明显缩小，不蓬松，有坚硬不易研磨的大颗粒，颜色较暗。直观上，1200℃煅烧出的 CaO 已被烧结。已烧结 CaO 的水合活性较差，活性测定曲线呈缓慢上升，属第三类情况。根据这个原理，做了如表 4-5 所示的正交试验，考察温度和时间对烧结的影响，用 1.0h 水合活性测定曲线上 10sec 毫伏值与终值的比评价煅烧出的 CaO 的烧结程度。表 4-5 下部的分析结果可以看出，温度是影响 CaO 烧结的显著因素。从图 4-12、4-13、4-14 中相应的 CaO 水合活性测定曲线上可以看出，对 No.1 石灰石，在 1100℃煅烧后 CaO 水合活性不如 1000℃时好，在 1200℃时煅烧出的 CaO 水合活性明显降低，说明已经严重烧结，且随时间延长，烧结现象更加严重。表 4-5 中 No.10 试验是 1100℃下煅烧 3.0h，这时 CaO 水合活性稍有改变，说明时间对烧结的影响不如温度显著。

 表 4-5 烧结温度测定正交试验表 ($\lg(3^4)$)

试验编号	1	2	3	4	试验结果 *y ₁
1	1000	0.5	1	1	0.94
2	1000	1.0	2	2	0.94
3	1000	1.5	3	3	0.83
4	1100	0.5	2	3	0.86
5	1100	1.0	3	1	0.76
6	1100	1.5	1	2	0.71
7	1200	0.5	3	2	0.38
8	1200	1.0	1	3	0.37
9	1200	1.5	2	1	0.36
补充 10	1100	3.0	0.67		
I ₁	2.71	2.18	2.02	2.06	
II ₁	2.33	2.07	2.16	2.03	
III ₁	1.11	1.90	1.97	2.06	
I ² , II ² , III ²	14.00	12.65	12.63	12.61	
[I ² , II ² , III ²]/3	4.67	4.22	4.21	4.20	
[I ² , II ² , III ²]/3-CT	0.47	0.02	0.01	0.00	

图 4-15 是另一种石灰石分别在 1000℃、1100℃和 1200℃煅烧 1.0h 后的试样水合活性测定曲线。与 No1 样品不同，在 1100℃煅烧 0.5h 试样已有明显的烧结；1200℃时则更加严重。说明不同石灰石的烧结温度可能不同。实际应用中，要根据试验测定结果，确定某种石灰石的适宜煅烧温度区。

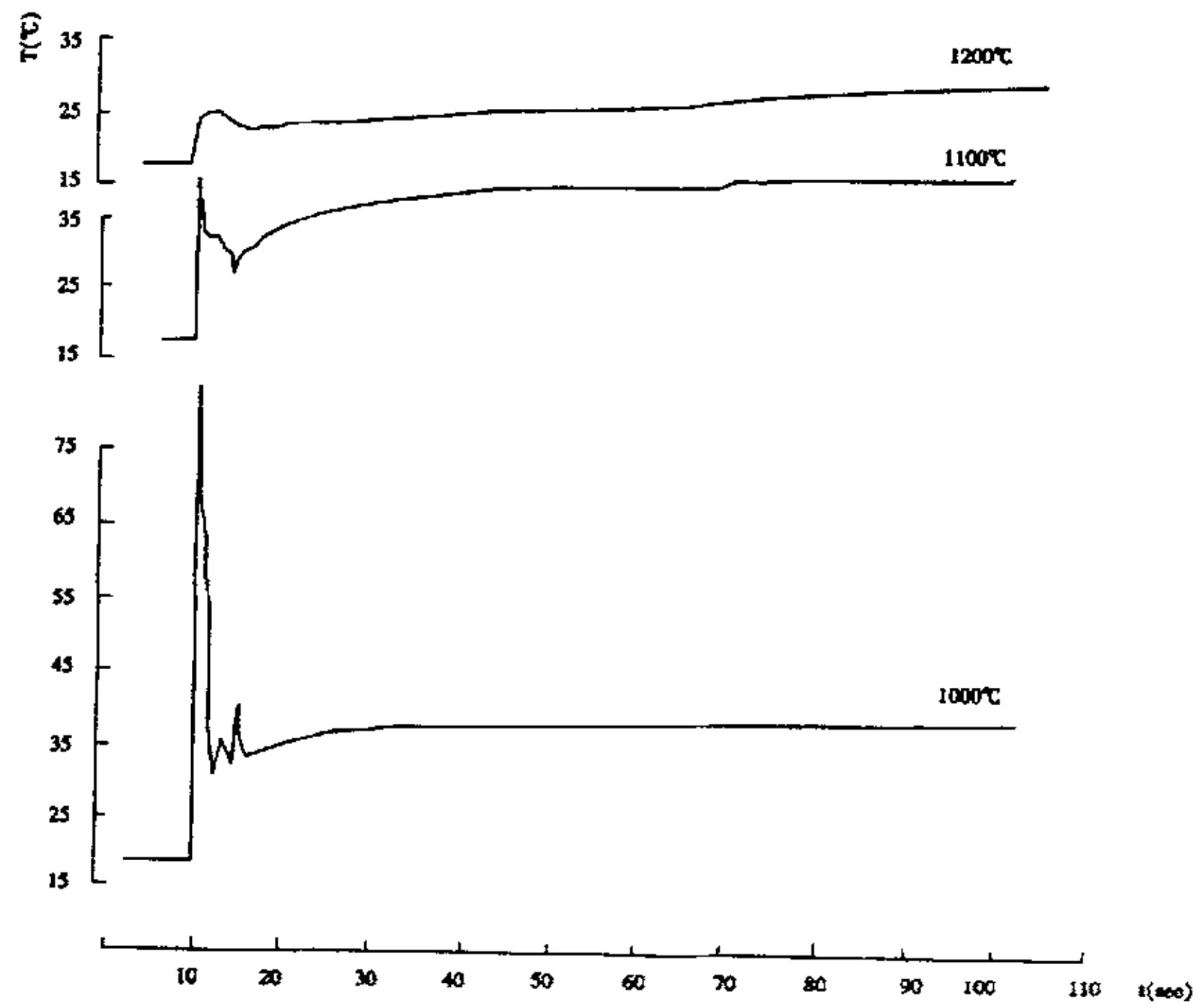


图 4-12 No.1 试样水合测定 (1.5h)

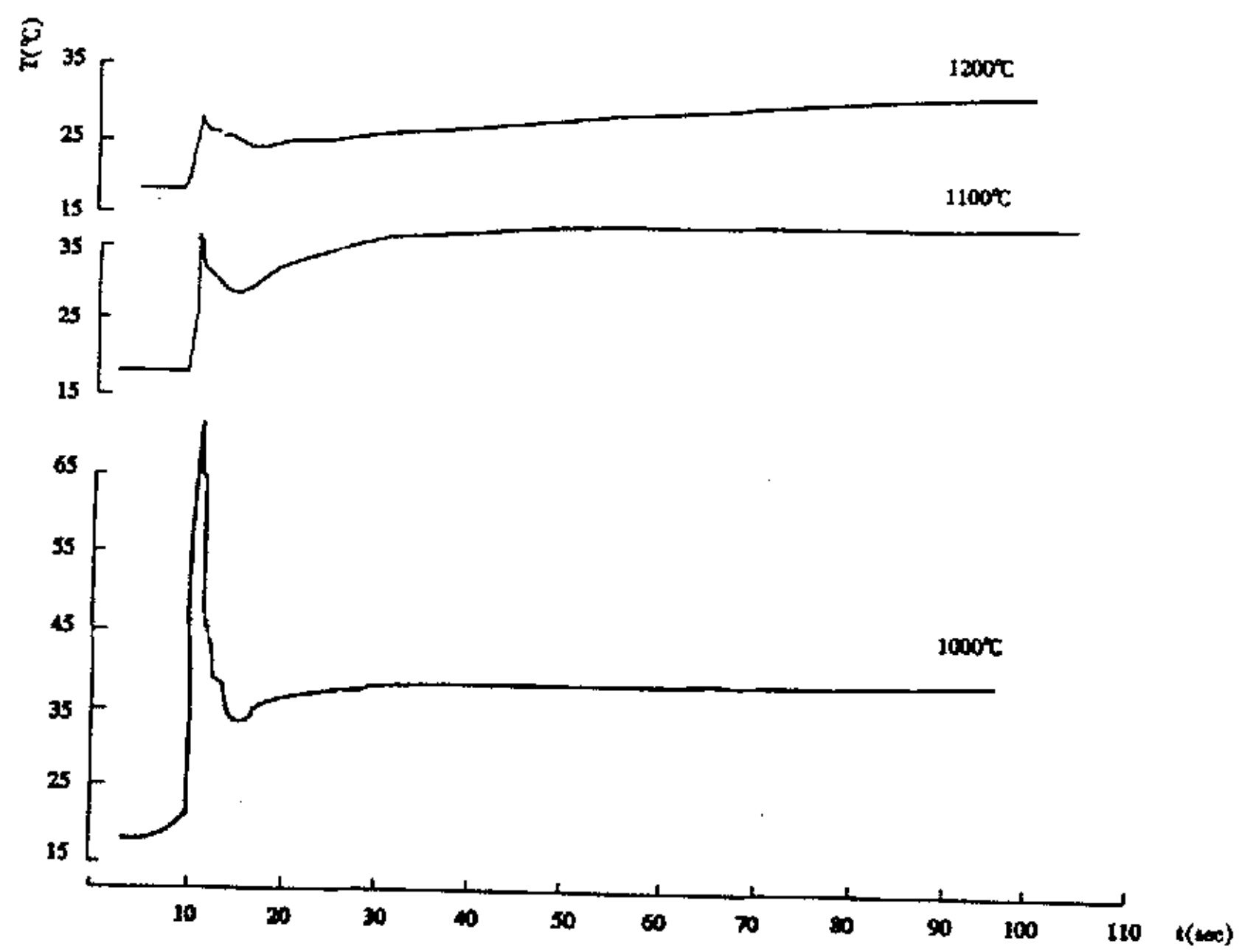


图 4-13 No.1 试样水合活性测定结果 (1.0h)

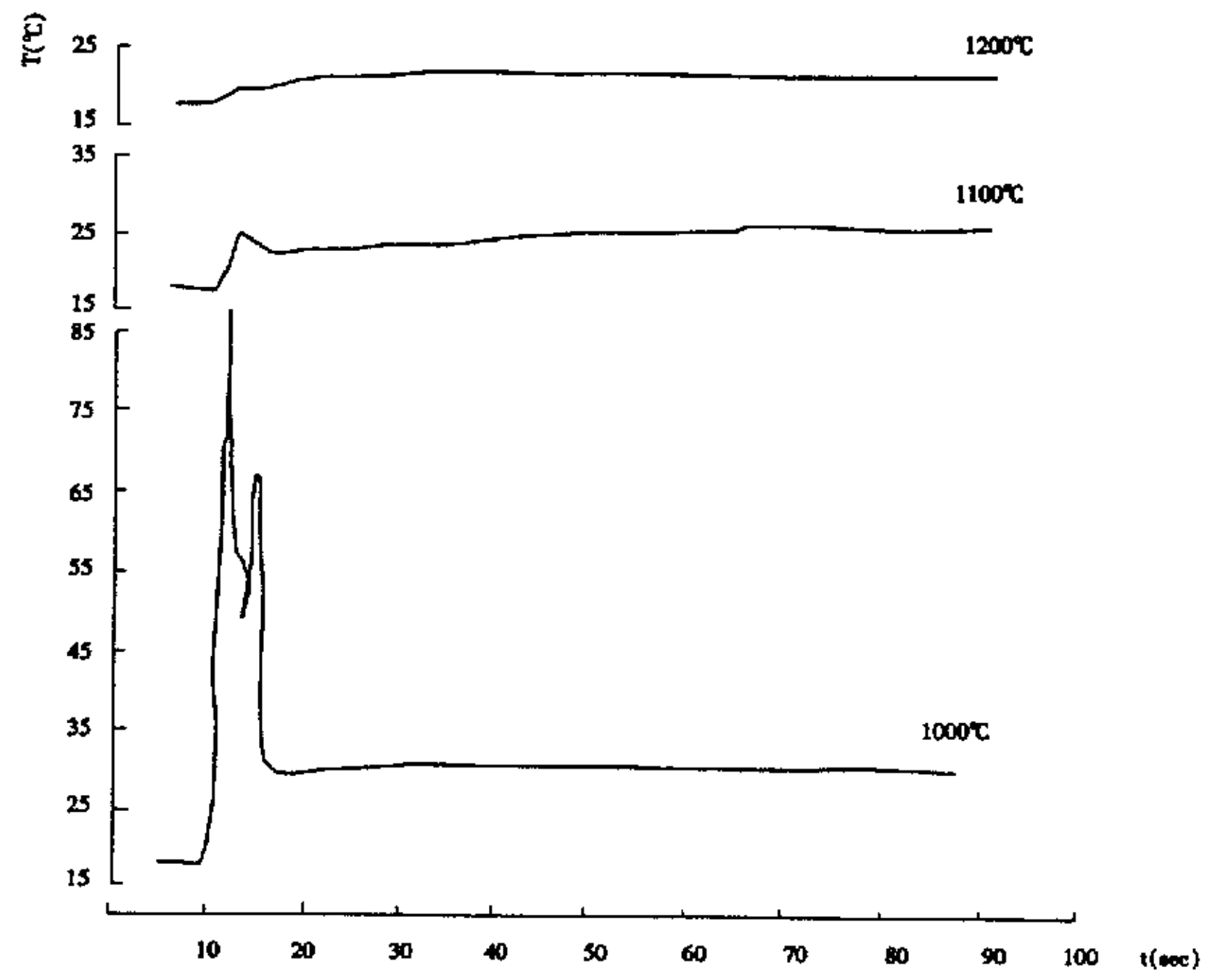


图 4-14 No.1 试样水合活性测定结果 (0.5h)

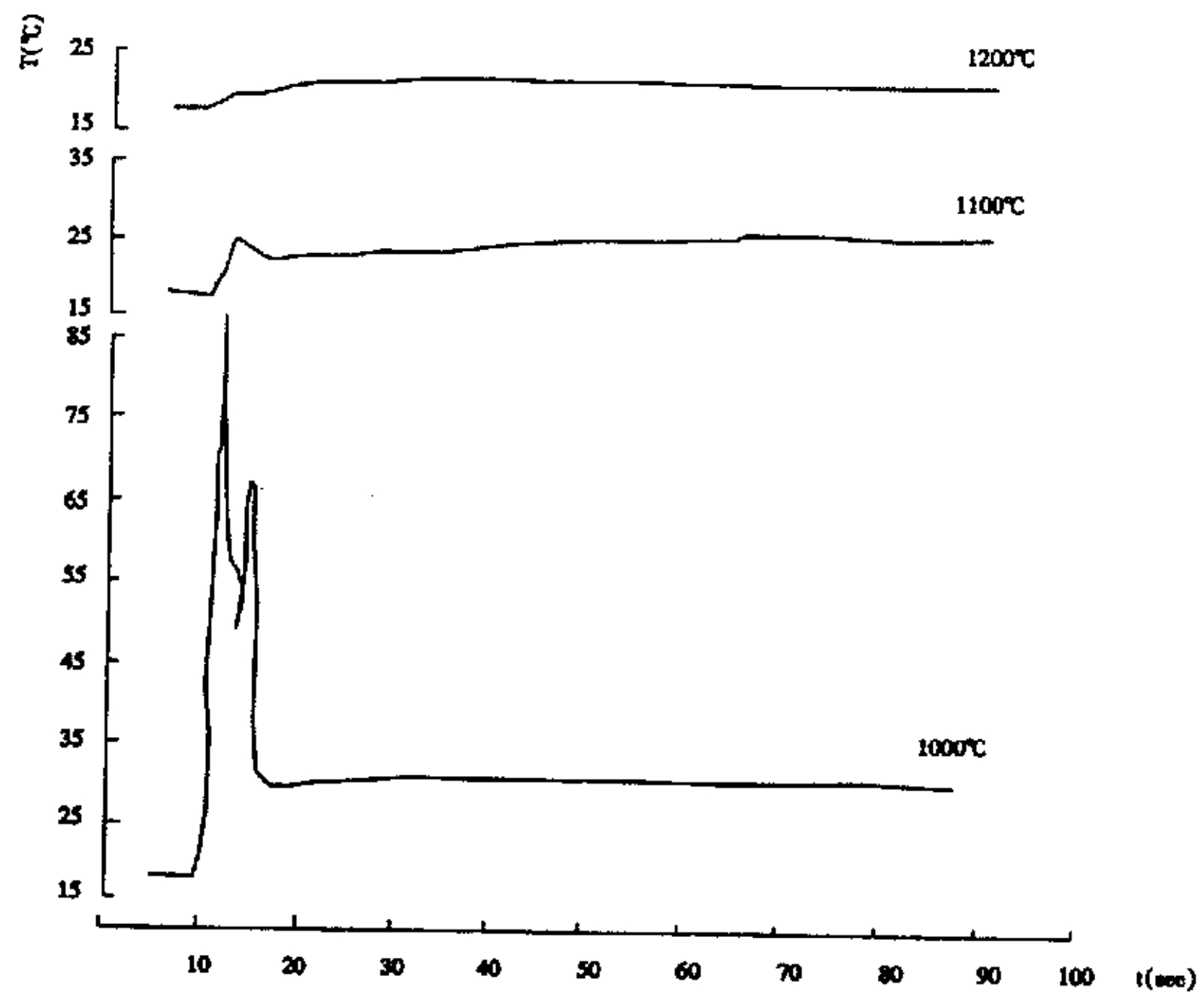


图 4-15 No.4 试样水合活性测定结果 (1.0h)

表 4-6 有效钙和水合活性对比试验结果

序号	处理条件	有效钙含量	水合活性结果	最终温度℃
1	市售 CaO	81.08	无	
2	市售 CaO 850℃煅烧 1.0h	91.36	中等	
3	机械研磨	90.80	中等	9.5
4	No.1 石灰石 800℃煅烧 1.0h	53.84	爆炸	20
5	No.1 试样置空气中 11 天后	53.96	中等	12

环境条件：水温 18℃，室温 16℃。

4.3.3 低活性 CaO 恢复活性的探讨

上节讨论的 CaO 活性较差，是由于石灰石在较高温度下煅烧引起烧结，这种变化源于固体内部结构的变化，不可逆转，能否通过改变外部因素使其恢复活性，尚待研究。这里讨论的是另一种情况。众所周知，CaO 在空气中长期存放，表面或内部易吸潮而形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微溶于水，与水不发生反应，这样的 CaO 水合活性将变差。图 4-16 是两种 CaO 试样吸潮后的水合活性测定曲线。一种是市售石灰，经研磨至 200 目筛筛下，在空气中放置较长时间；另一种是 No.1 石灰石在 950℃煅烧 1.0h 后，在相对湿度大于 90% 的环境下放置 7 天，使其吸潮。测定结果表明其活性全部失去，两种试样经研磨后水合活性改变不大。CaO 吸潮后形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解温度较低，在 450℃左右又分解为 CaO 和 H_2O 。上述试样在 500℃煅烧了 1.0h 后，No.1 CaO 试样水合活性基本恢复，与新制出的试样活性无明显差别。而市售石灰石经此处理其活性也有改善，只是水合活性曲线属第三类情况，活性较差，见图 4-17 和图 4-18。由此可知，吸潮和烧结均可导致 CaO 水合活性的降低。但 CaO 吸潮不影响固体内部结构，500℃煅烧处理后仍可以恢复原有的水合活性；这种简单的处理对已烧结 CaO 则不起作用。

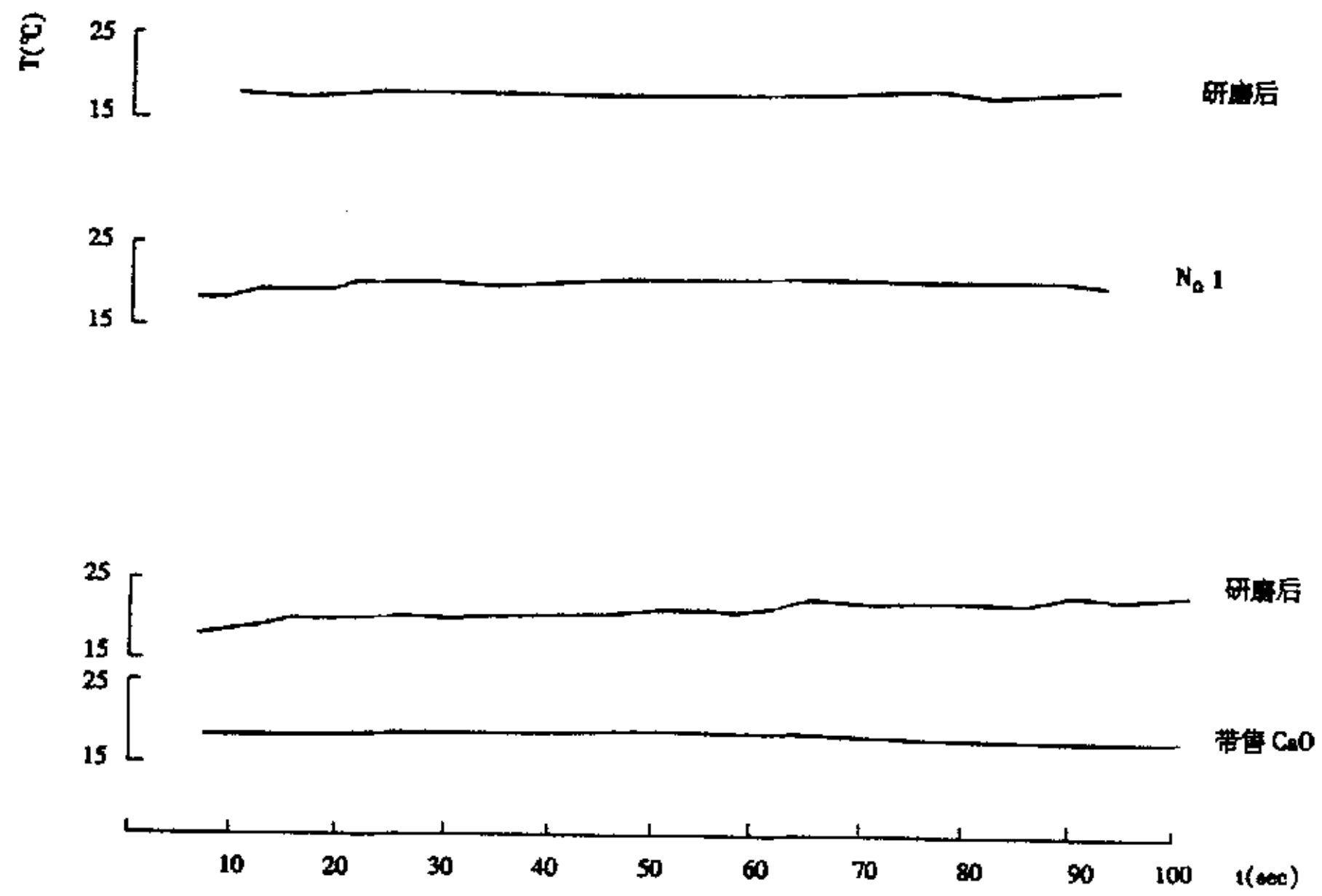


图 4-16 CaO 吸潮后水合活性测定结果

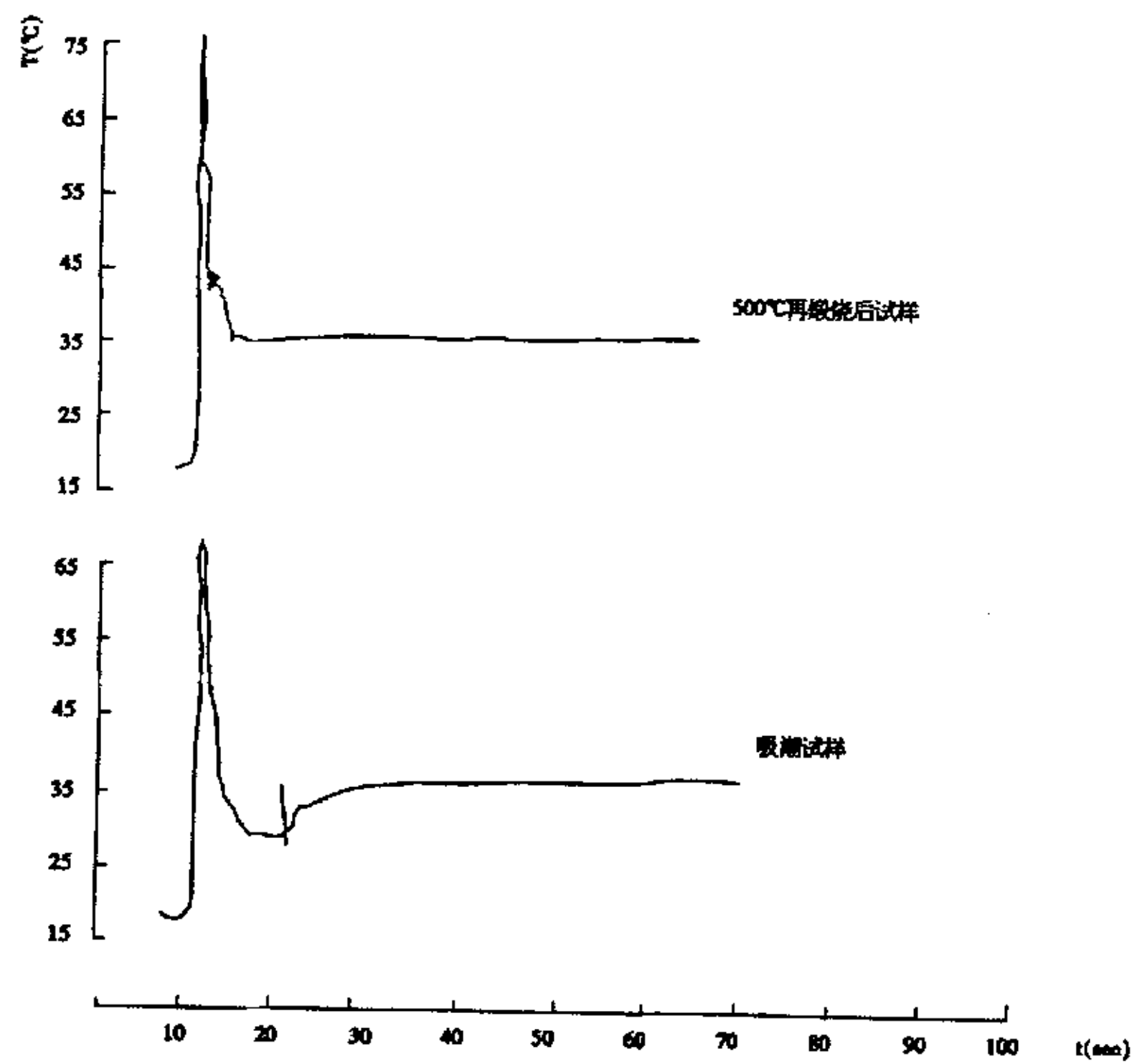


图 4-17 CaO 吸潮试样再煅烧前后水合活性对比

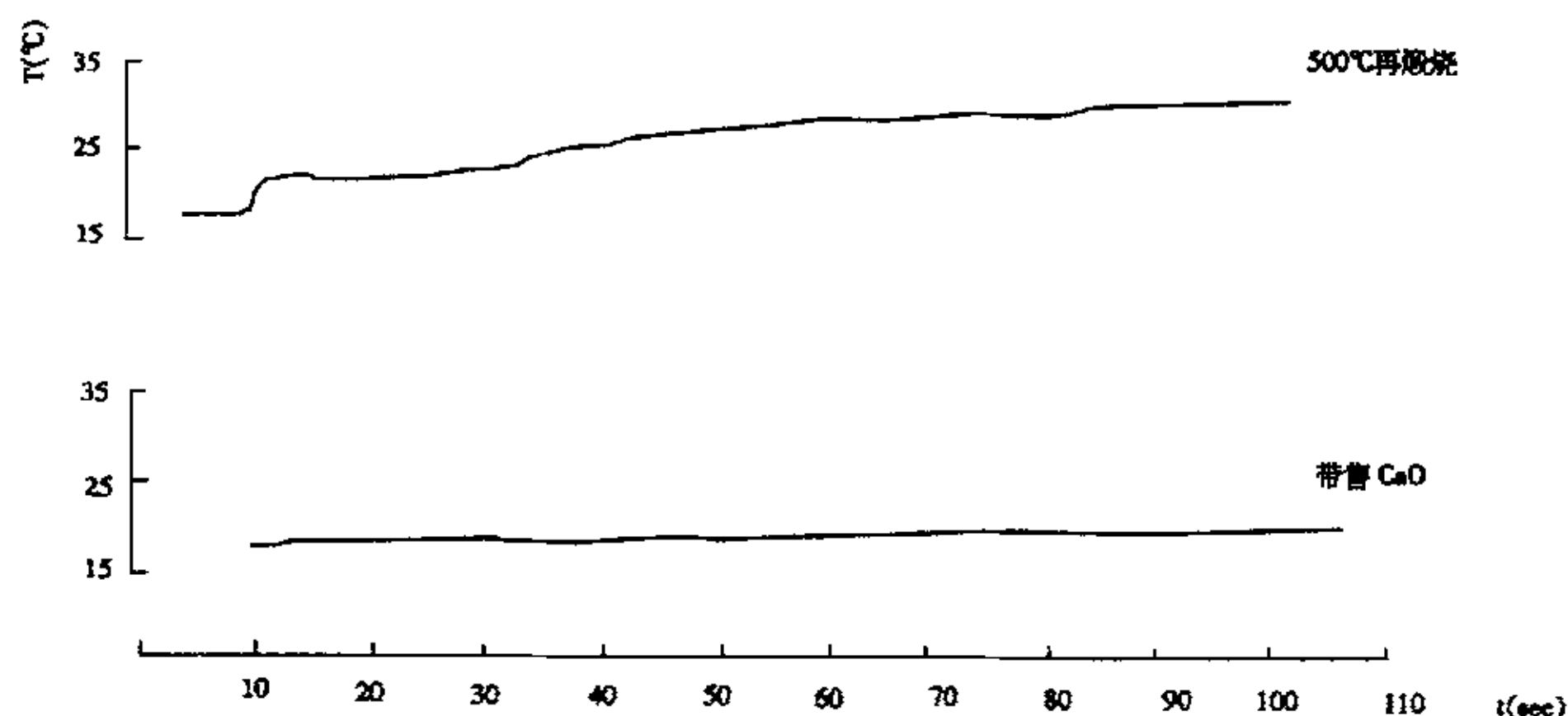


图 4-18 市售 CaO 煅烧前后水合活性对比

以往的研究中，曾用 CaO 试样中含有的有效钙（游离 CaO）量来判断其反应活性的好坏。为此，选择 No.1 石灰石 800℃煅烧 1.0h 制成的 CaO 试样和市售 CaO 试样进行有效钙和水合活性的对比测定试验，结果列于表 4-6。No.1 试样有效钙含量较低，只有 54%，但其水合活性极好；市售 CaO 的有效钙含量高达 81%，水合活性测定结果为零，经 500℃煅烧消除 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 影响后，水合活性虽有明显改变，仍为第三类。可见，有效钙单独作为一个指标用来判断 CaO 试样的反应活性并不确切，需综合考虑其水合活性以及反应的外部条件等。

4.4 本章结论

1、在自行设计安装的试验装置上，按一定的工艺，可以测定 CaO 水合活性，并可根据测定曲线上有无冲击峰、峰值大小和到达终温时间等指标将 CaO 分为三类：水合活性极好，中等和较差，测定结果平行性、重复性良好。

2、不同的石灰石烧结温度不同，试验样品的烧结温度都在 1000℃以上。烧结后的 CaO 水合活性大为降低。

3、CaO 吸潮后水合活性降低，甚至完全失去，但在 500℃煅烧处理后可以恢复活性。

4、还可以在提高 CaO 活性、不同活性 CaO 增湿固硫能力等方面进行更深入的研究，以便充分利用现有资源，开辟提高脱硫效率的新途径。

结论

煤炭是中国的主要能源，中国的大气环境污染是典型的煤烟型污染，燃煤烟气脱硫技术对控制 SO_2 排放、保护中国的大气环境具有重要的意义。

以石灰石（石灰）石膏法为代表的湿式燃煤烟气脱硫技术是当前最成熟的技术，炉内喷钙——炉后增湿烟气脱硫的机理国内外已进行过深入的研究，本研究以石灰石作为脱硫剂，对其炉内喷钙脱硫活性进行热分析评估，对石灰石热解产物（生石灰）进行增湿水合性能试验研究。

炉内喷钙石灰石脱硫活性热分析评估研究表明：1、石灰石的脱硫活性与固体成份及本身的结构、组成特性有关。石灰石的 CaO 含量越高脱硫活性越高。同时，石灰石的组成成份对石灰石的脱硫活性影响较大并以 4 号产品的脱硫活性为最佳。2、制备 CaO 的工艺过程影响其脱硫活性，在本文所研究的三种工艺过程中——热解产物脱硫、煅烧产物脱硫、热解同时脱硫，以热解同时脱硫的脱硫效果最好。3、在热解同时脱硫工艺过程中，反应物 SO_2 的浓度对热解同时脱硫的活性影响较大， SO_2 的浓度太低，反应处以扩散控制，影响反应转化率；浓度太高，反应产物硫酸钙在 CaO 表面结晶，阻止了 SO_2 在 CaO 表面的扩散，影响脱硫剂的脱硫活性。所以在一定的工艺过程中，应当适当调整 SO_2 的浓度与脱硫剂的浓度比。通常，石灰石与 SO_2 的反应基于 CaCO_3 的分解，此时热解脱硫反应可以分为“热解”和“脱硫”两个阶段来分析；当 SO_2 浓度高于某一极限值时，分段分析将不再适用，石灰石与 SO_2 的反应机理可能会发生变化。4、温度对热解同时脱硫的效果影响较大，其中当反应温度为 900 度时脱硫剂的脱硫活性最高，脱硫效果最佳。

尾部增湿激活过程中 CaO 的水和活性研究表明：1、 CaO 分为水合活性极好，中等和较差三类。2、不同的石灰石烧结温度不同，试验样品的烧结温度都在 1000℃ 以上。烧结后的 CaO 水合活性大为降低。3、 CaO 吸潮后水合活性降低，甚至完全失去，但在 500℃ 煅烧处理后可以恢复活性。4、还可以在提高 CaO 活性、不同活性 CaO 增湿脱硫能力等方面进行更深入的研究，以便充分利用现有资源，开辟提高脱硫效率的新途径。

参考文献

- 1 曹征彦. 中国洁净煤技术. 北京中国物资出版社, 1998, 69—82
- 2 际永琪. 钙基吸着剂增湿活化脱硫的试验研究. 电站系统工程. 1998, 4: 49—53
- 3 郝吉明, 贺克彬. 中国燃煤 SO_2 污染控制战略. 中国环境科学. 1995, 16 (3): 208—212
- 4 国家经贸委. 火电厂烟气脱硫关键技术与设备国产化规划要点. 2000—2010 年. 北京, 1999
- 5 中国环科院, 清华大学等. 我国酸沉降控制规划和对策研究. “八五”国家科技项目报告. 1995
- 6 H.Brauer, Y.B.G.Varma. Air Pollution Control Equipment. Berlin Heidelberg. 1981
- 7 郑楚光. 洁净煤技术. 华中理工大学出版社, 1996, 56—90
- 8 黄震. 循环流化床烟气脱硫技术的试验和应用研究 (博士学位论文). 东南大学. 1997
- 9 叶栾森, 柴发和, 田子平. 硫氯污染物的控制对策及治理技术. 中国环境科学出版社, 1994, 30—75
- 10 R.J.Keeth. Economic Evaluation of flue Gas Desulfurization System. Final Report Prepared fo EPRI.GS-7196. Research Project. 1991: 1610—6
- 11 U.S.DOE, B&Wcom. Coolside and LIMB Sorbent Injection Demonstration Nearing Completion. DOE Topical Report. 2000
- 12 New york state Electric & Gas Corporation.Advance Technologies for the Contral of Sulfur Dioxide Emissions from Cool-Fired Boilers.DOE Topical Report[12].1999.6
- 13 U.S.DOE. Clean Coal Reference Plants:Pulverized Coal Boiler with Flue Gas Desulfurization Topical Report. DOE/MC/31166-5277 Sep.1995
- 14 李乐丰, 李艳萍. 旋转喷雾半干法烟气脱硫工艺. 火力发电厂脱硫/脱氮技术资料选编, 1997: 144—149
- 15 沈迪新, 杨晓葵. 中、日、美三国烟气脱硫技术的发展与现状. 环境科学进展. 1993, 1 (13): 7—40

- 16 M.R.Stouffer. Optimization of Adevanced Coolside Desul furization Process. Pittsburgh coal Conference.Pillsburgh. 1992, 6: 2—14
- 17 钟祚群. LIFAC 在芬兰减少了 SO_2 排放. 电站系统工程. 1989, 11: 3—15
- 18 J.Hervot. LIFAC Sorbent Injection for Flue Gas Desulfcu-rization. Clean Coal Technology Conference . 1992, 8:3—22
- 19 崔莲溪. 磷铵肥法烟气脱硫技术. 硫酸工业. 1992, 4: 3—10
- 20 战余英, 王德荣. 电子射线辐射法在烟气中脱硫脱硝的技术和经济. 环境科技. 1994, 14 (2): 6—50
- 21 M.R.Stouffer. An Investigation of the Mechanisms of Flue Gas Desulfurization by In Duct Dry Sorbent Injection. Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28:20—27
- 22 R.C.Forsythe. Hydrate Addition at Low Temperatures; SO_2 Removal in Conjunction with a Baghouse.Proceedings of znd Annual Pittsburgh Conference. Pittsburgh. 1985, 30—45
- 23 陆永琪. 钙基吸着剂干法脱硫机理的研究. 博士学位论文. 北京清华大学. 1997
- 24 J. Klingsper. A Kinetic Study of dry SO_2 -Limestons Reaction at low Temperaturb. Chem.Eng.comm. 1983, 22: 81—103
- 25 C.Jorgensen. Evaluatlon of Sorbent and Additives for Dry SO_2 Removal. Environ.Prog. 1987, 16 (2): 26—2
- 26 S.Karel et al. LowTemperature Flue Gas Desulfurization by Alumina- CaO Regenerable Sorbent . Fuel. 1994, 73 (7): 1144—150
- 27 A.Irabien. Kinetic Model for Desulfurization of Low Temperature Using Culcium Hydroxide. Chem.Eng.Sci. 1990, 45 (12): :3427—433
- 28 A.Irablon. Kinetics of Flue Gas Desulfurization at Low Temperature Nonideal Surfae Adsorption Model. Chem.Eng.Sci. 1992, 47 (7): 153—54
- 29 A.Irabien. Thermal Dehydration of Caliccum Hydroxide.1.Kinetic Model and Parameters. Eng.Chem.Res.1990, 29: 1599—606
- 30 A.Irabien. Thermal Dehydration of Calicium Hydroxide.2.Surface Area Evol ution. Ind.Eng.chem.Res. 1990, 29: 1606—1611

- 31 M.I.Ortiz et al. Flue Gas Desulfurization at Low Temperatures
Characterization of the structural Changes in the solid sorbent. Power
Technology. 1993, 75.: 67—172
- 32 M.Hartman et al. Reactions between Calcium Oxide and Flue Gas
Containing Sulfur Dioxide at Low Temperature. AICHE.J. 1993, 39
(4): 615—624
- 33 R.w.Rice et al. Flue Gas Desulfurization by in-Duct Dry Scrubbing Using
Calcium Hydroxide. AICHE.J. 1990, 36 (3): 473—477
- 34 D.R.Babu. Absorption of Sulfur Dioxide in Calcium Hydroxide
Solutions. Ind.Eng.Chem.Fund. 1984, 23: 370—377
- 35 Chang. SO₂ Absorption into NaOH and Na₂SO₃ Aqueous Solutions.
Ind.Eng.Chem. 1985, 24: 7—12
- 36 E.Sada. Single Gas Absorption with Reaction in a Slurry Containing Fine
Particles. Chem.Eng.Sci. 1977, 32: 1165—1176
- 37 张溱芳. 高效钙基吸着剂的研制及脱硫性能评价. “八五”国家重点科技
项目攻关科研报告. 北京轻工业学院. 1994
- 38 吴忠标, 谭天恩. 石灰浆液脱硫干燥关系的模拟研究. 高校化学工程学
报. 1993, 7 (3): 136—143
- 39 高翔, 骆仲浚. 含湿 Ca(OH)₂ 颗粒脱硫反应特性的模型研究. 环境科学
学报. 1999, 19 (4): 351—356
- 40 高翔. CaO 和 Ca(OH)₂ 颗粒中低温脱硫特性及其影响因素的研究. 博
士学位论文. 浙江大学. 1995, 1—70
- 41 P.Harriott. A simple Model for SO₂ Removal in the Duct Injection
Process. J.Air Waste Manage Association. 1990, 4: 998—1003
- 42 张翠宝. 石灰石固硫特性的评估准则. 科学出版社, 1993, 1—119
- 43 陈镜泓. 热分析及其应用. 科学出版社, 1985, 3—100
- 44 刘孜. 火电厂二氧化硫及氮氧化物总量的控制. 中国环保产业. 2003,
6: 13—18
- 45 王志轩. 中国火电厂二氧化硫排放控制综合对策建议. 中国电力.
2002, 35(1): 60—6
- 46 时黎明, 徐旭常. 蒸汽活化钙基吸收剂用于干法烟气脱硫的实验研
究. 工程热物理学报. 1999, 20(2): 242—246

攻读学位期间发表的学术论文

- 1 张大通, 董芄. 生石灰水合活性试验研究. 油气田地面工程. 2004, 23(10): 20-21

哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的硕士学位论文《LIFAC 工艺过程中钙基脱硫剂脱硫活性研究》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读硕士学位期间独立进行研究工作所取得的。论文中除已注明参考文献部分外不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签字：

张大通

日期：2005年3月6日

哈尔滨工业大学硕士学位论文使用授权书

《LIFAC 工艺过程中钙基脱硫剂脱硫活性研究》系本人在哈尔滨工业大学攻读硕士学位期间在导师指导下完成的硕士学位论文。本论文的研究结果归哈尔滨工业大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解哈尔滨工业大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，允许论文被查阅和借阅。本人授权哈尔滨工业大学可以采用影印、缩印和其它复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

本学位论文属于

保密 ☐，在 年解密后适用本授权书

不保密 ☐。

（请在以上相应方框内打“√”）

作者签字：

张大通

日期：2005年3月6日

导师签字：

董凡

日期：2005年3月6日

致谢

本文是在导师董芃教授和副导师杨伍林教授级高级工程师悉心指导下完成的，从课题的选择、研究内容与研究方法的确定到论文的撰写，两位导师始终给予了极大的帮助和支持。导师渊博的知识、创新的意识、严谨的作风、钻研的精神以及坦诚与宽厚的为人，永远是学生学习的典范和做人的楷模，必将使我终身受益。在本文完成之际，向两位导师表示衷心的感谢。同时，深深感谢哈尔滨工业大学热能工程教研室所有授课老师们给予的教育和培养。

感谢哈尔滨电站设备成套设计研究所给予的大力协作和帮助，

个人简历

1984 年 7 月毕业于东北电力学院电厂热能动力工程专业，获工学学士学位。

1984.8—1986.10 在大庆油田采油六厂先后从事供热锅炉及燃气轮机注水运行工作。

1986.10—1995.12 在大庆油田设计院土建一室，从事热工专业设计工作。

1995.12—1998.3 在大庆油田设计院勘察设计工程部，从事设计管理工作。

1998.3—2000.6 在大庆油田设计院院长办公室，从事文秘管理工作。

2000.6—2002.12 在大庆油田设计院市场开发部,从事市场开发工作。

2002—现在 在大庆油田工程设计技术开发有限公司情报期刊室，从事管理工作。

1990.5 晋升为热能工程专业工程师。

1995.5 晋升为热能工程专业高级工程师。