

煤燃烧过程中有机钙固氟效果研究

刘静, 刘建忠*, 周俊虎, 肖海平, 岑可法

(浙江大学能源洁净利用国家重点实验室, 浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027)

摘要: 选择醋酸钙镁、醋酸钙 2 种有机钙为固氟剂, 在固定床管式炉上对它们的固氟效果进行了初步研究, 并分析了粒径、温度、钙硫比等对试验结果的影响。通过与传统固氟剂碳酸钙的固氟效果进行比较发现: 在相同实验条件下, 这 2 种有机钙具有良好的固氟效果, 高温阶段效果更加明显, 温度为 1 000~1 100 ℃ 时, 醋酸钙镁的固氟率是碳酸钙的 1.68~1.74 倍, 醋酸钙的固氟率为碳酸钙的 1.28~1.37 倍。

关键词: 有机钙; 醋酸钙; 醋酸钙镁; 固氟; 煤燃烧

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1512-04

Fluorine Removal Efficiency of Organic Calcium During Coal Combustion

LIU Jing, LIU Jianzhong, ZHOU Junhu, XIAO Haiping, CEN Kefa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Effectiveness of calcium magnesium acetate (CMA) and calcium acetate (CA) as feasible HF capture were studied by means of fixed bed tube furnaces. The effects of temperature, particle diameter and Ca/S molar ratio on the fluorine removal efficiency were studied. By contrast with CaCO_3 at the same condition, we find that the HF capture effectiveness of those sorbents is superior to CaCO_3 , especially at high temperature. At 1 000~1 100 ℃, the efficiency of fluorine removal during coal combustion of CMA is 1.68~1.74 times as that of CaCO_3 ; the efficiency of fluorine removal during coal combustion of CA is 1.28~1.37 times as that of CaCO_3 .

Key words: organic calcium; calcium acetate; calcium magnesium acetate; fluorine removal; coal combustion

氟是煤中的一种微量元素^[1], 但其燃烧产物气体 HF 却是对人类和动植物危害最为严重的一种污染物。研究表明: HF 对人体的毒性是 SO_2 的 20 倍, 对植物的毒性是 SO_2 的 20~100 倍, 烟气中同时存在硫和氟时, 其协同作用对植物的危害远远大于二者单独作用的迭加^[2]。由于植物具有强烈的吸收和累积大气中 HF 的作用, 不仅植物本身严重受害, 而且通过食物链毒害人类和动物。近年来, 国内对煤燃烧过程中氟的排放和控制进行了大量研究, 其固氟剂主要为碱金属盐及其氧化物等无机物, 存在的问题是固氟率不高, 特别是在高温条件下, 炉内固氟效果更差, 固氟率仅为 20% 左右^[3]。因此, 如何提高钙基固氟剂在高温下的利用率成为亟待解决的问题。本文选择了醋酸钙镁和醋酸钙 2 种有机钙为固氟剂, 初步研究了它们的脱氟效果。

醋酸钙镁 (CMA) 分子式为 $\text{CaMg}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, 其主要的问题是价格比普通的碳酸钙昂贵, 这是由于目前国内还没有大规模 CMA 的工业制造, 只是在实验室内通过采用白云石、醋酸等制造少量 CMA, 单位成本偏高。醋酸钙 (CA), 分子式为 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 价格也比普通的碳酸钙昂贵, 批量化

生产后价格有望下降到工业应用的水平^[4]。

1 有机钙固氟机理

在煤燃烧过程中固氟主要分 2 步进行, 即钙盐的分解和氟化反应。首先是有机钙的分解释放出丙酮和二氧化碳气体, 形成多孔隙结构的金属化合物, 然后与煤燃烧中产生的 HF 和少量 SiF_4 反应生成稳定的氟化物, 随着炉渣等沉淀物排除。

1.1 有机钙的分解特性

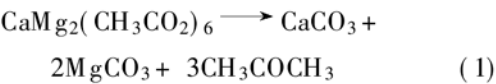
在热天平上对醋酸钙和醋酸钙镁分解特性进行了研究, 试验所用气氛为空气, 升温速率为 30 ℃/min。图 1 为 CA, CMA, CC 的 TG 曲线, 从图 1 可以看出: 碳酸钙的分解只有一步, 化学反应见式 (3)。而 CA 和 CMA 的分解分 2 步进行: 在 380~400 ℃ 时, 发生第 1 次分解, 释放出丙酮, 产生碳酸钙, 碳酸镁, 化学反应如下:

收稿日期: 2005-07-11; 修订日期: 2005-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (59876036); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (G1999022211); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0533)

作者简介: 刘静 (1983~), 女, 硕士, 主要研究方向为煤燃烧的污染物控制。

* 通讯联系人



大约在 700 ℃发生第 2 次分解,即碳酸钙、碳酸镁开始分解:

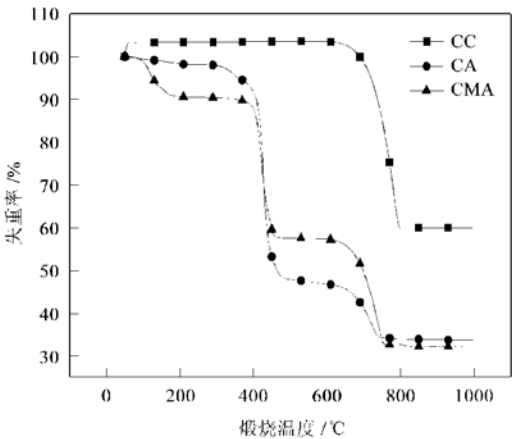
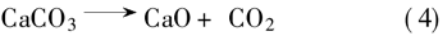
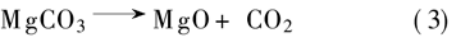
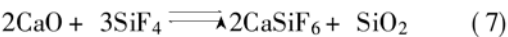
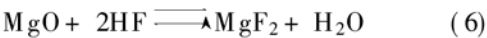
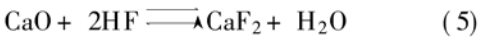


图 1 CMA、CC、CA 的 TG 曲线
Fig. 1 TG lines of CMA、CC and CA

1.2 煤燃烧固氟反应

醋酸钙镁和醋酸钙分解后形成带多孔的,高反应活性的氧化钙和氧化镁.与气态 HF 反应将形成稳定性较好的 CaF_2 和 MgF_2 ,与气态 SiF_4 (煤燃烧后形成少量 SiF_4) 反应也将形成稳定的 CaSiF_6 和 MgSiF_6 随灰渣一起被捕集.



2 材料与方法

2.1 试验材料

试验选用的煤样为长广煤,固氟剂为醋酸钙镁、醋酸钙和碳酸钙,粒径分布为 100~200 目,200~300 目,300 目以上.所用煤样的工业分析和元素分析见表 1、2.

2.2 实验装置与方法

装置如图 2 所示.取 0.3g 煤样按一定的 Ca/S 比混合均匀放在长 77mm 的瓷舟内,瓷舟置于 SK2-2.5-13TS 型高温定碳炉透明石英燃烧管

表 1 工业分析/%

Table 1 Proximate analysis/%

M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$Q_{\text{net},\text{ar}}/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
1.59	37.95	29.16	31.3	19 015

表 2 元素分析/%

Table 2 Ultimate analysis/%

C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}
45.34	3.76	6.51	1.11	3.74

(700mm×φ18mm)高温段(90mm),在规定的燃烧条件下燃烧.燃烧温度由 KSY 型智能温控仪控制.反应气体产物由 2 只内装有 50mL 浓度为 0.1 mol/L NaOH 的串联多孔吸收瓶同步吸收,然后将镍舟迅速从燃烧管取出,向燃烧管内通入水蒸气冲洗管路吸附的氟化物,用冷凝管冷却汲取冷凝液 85mL,将吸收瓶内的吸收液与冷凝液混合定容到 250mL,采用氟离子选择电极-标准加入法进行测量,获得烟气中氟含量,并采用气相氟化物吸收法按式(9)计算出固氟率.

$$\eta = \frac{F_0 - F}{F_0} \times 100\%$$

(9)

式中,η为固氟率(%);F 为添加固氟剂后燃煤析出的氟含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); F_0 为煤中氟含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

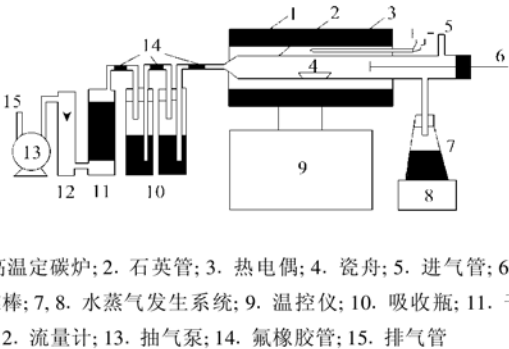


图 2 煤燃烧固氟试验系统与装置

Fig. 2 Experimental facility of fluoride retention during coal combustion

3 结果与讨论

3.1 温度对脱氟效果的影响

把固氟剂和煤样按 Ca/S 为 2 均匀混合,在图 2 所示的实验台上进行固氟效果对比试验.燃烧温度分别为 800 ℃,900 ℃,1 000 ℃,1 100 ℃,燃烧时间为 10min,氧气流量为 600 mL/min.固氟效果见图 3.从图 3 中可以看出,各种固氟剂随着温度的升高,固

氟率呈下降趋势,在低温阶段(800~900℃)下降更为明显,在高温阶段(1000~1100℃),下降趋于缓慢.以碳酸钙为例,在800~900℃,固氟率从800℃时的68%下降到900℃时的46%,下降了22%,在1000~1100℃,固氟率下降了3%.从图3还可以看出,3种固氟剂的固氟效果有着明显差异,有机钙的固氟效果远高于碳酸钙,醋酸钙镁的固氟效果又优于醋酸钙.并且随温度的升高,固氟率的提高也随着增大.为比较有机钙与无机钙固氟效果的差异,又定义了相对固氟提高率 β 来评价固氟剂的效果改善情况,相对固氟提高率 β 的定义为:

$$\beta = (\eta' - \eta) / \eta \times 100\%$$

式中, η' 、 η 分别为在相同的实验条件下有机钙与无机钙的固氟率.表3为2种有机钙的相对固氟提高率的情况. β_1 、 β_2 分别为醋酸钙、醋酸钙镁的相对固氟率的提高率.

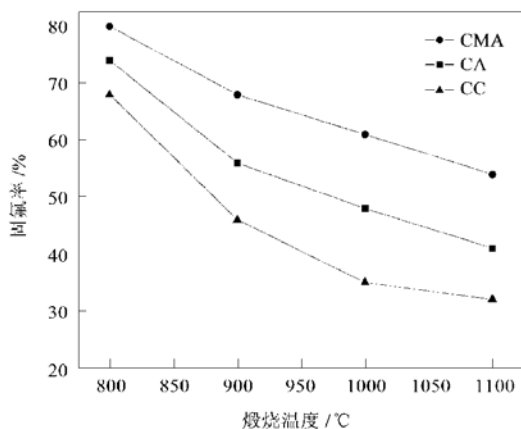


图3 固氟率与温度的关系

Fig. 3 Relation between temperature and fluorine removal efficiency

表3 2种有机钙的相对固氟提高率

Table 3 Values of β

$t / ^\circ\text{C}$	800	900	1 000	1 100
$\beta_1 / \%$	8.8	23.9	37.1	28.1
$\beta_2 / \%$	17.6	47.8	74.3	68.8

由表3可知,在相同的温度下醋酸钙镁和醋酸钙的固氟效果明显好于碳酸钙,并且随着温度的升高,固氟率的提高更加明显.由于CA和CMA在高温下有2个分解过程,先是释放出有机气体然后在高温下发生第2次分解释放出 CO_2 ,所以CA和CMA与碳酸钙在相同的实验条件下相比煅烧后可形成多孔、壁面较薄、颗粒内部类似于海绵的结构.这些独特的空隙结构可以在很大程度上减小气固反应过程中的扩散阻力,从而提高固氟剂在高温下的

利用率.在和有害气体的反应过程中各种吸附剂的空隙结构,是影响试验结果的最主要因素之一.

3.2 粒径对固氟率的影响

为了分析固氟剂粒径对实验结果的影响,在温度为1100℃下分别选用100~200目,200~300目和300目以上3种粒径固氟剂来做对比试验,其他试验条件均同上.实验结果见图4.从图4可以看出,3种固氟剂的固氟率都随着粒径的减小而增大,而且提高幅度相当明显,3种固氟剂的粒径每减小一个等级固氟率几乎都提高10%左右,这是因为,随着颗粒粒径的减小,固氟剂的比表面积会增大,使反应过程中产生的气体污染物能够与之充分接触,从而减小气固反应过程中的扩散阻力,大大地提高了固氟剂的利用率,使有机钙在温度高达1100℃的情况下,固氟率可达74%,从而解决了高温条件下固氟率不高这一问题.

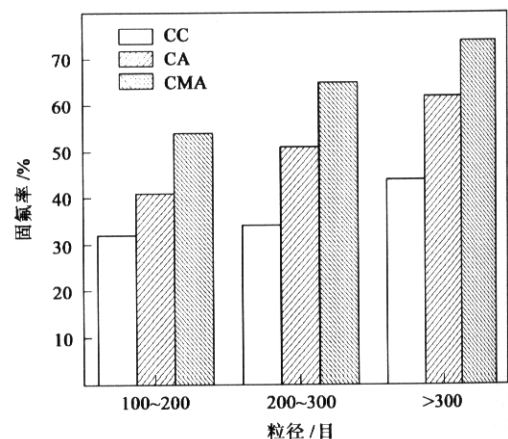


图4 固氟率与粒径的关系

Fig. 4 Relation between fluorine removal efficiency and particle diameter

3.3 钙硫比的影响

燃烧固氟技术中^[5],煤中硫也会与钙基固氟剂发生反应,消耗一定的固氟剂.因此一般会采用钙硫比来计算,而不是钙氟比.在相同钙基固氟剂添加量下钙氟比与钙硫比之间的关系为:

$$\frac{\text{Ca}}{\text{F}} = \frac{M_{\text{F}} \times S_{\text{ad}}}{M_{\text{S}} \times F_{\text{ad}}} \times \frac{\text{Ca}}{\text{S}}$$

式中, M_{F} 、 M_{S} 分别为氟和硫元素的原子量, F_{ad} 、 S_{ad} 分别为煤中氟和硫的含量(分析基).钙硫比是影响固氟效果的主要因素,固氟产物的生成率与添加剂密切相关^[5],因为增大添加剂的量时,煤样可以与固氟剂很好地接触,产生的气体HF能及时被固氟剂捕获吸收.图5为不同添加量时的固氟率,

其余试验条件同上. 从图 5 可以看出, 随着添加量的增加, 脱氟率呈上升趋势: 当钙硫比从 1 提高到 2 时, 碳酸钙的固氟率提高了 2% 左右, 醋酸钙提高了 4%, 醋酸钙镁提高的效果更明显, 为 14%, 当钙硫比由 2 提高到 3 时, 碳酸钙、醋酸钙、醋酸钙镁的固氟率均提高 10% 左右. 添加量增加, 意味着固氟反应的反应物浓度提高, 则反应速度会增加, 反应向正方向进行.

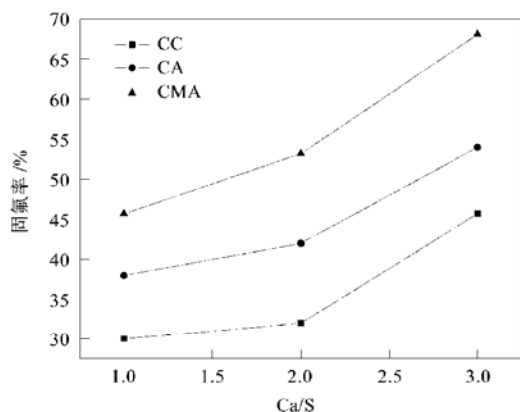


图 5 固氟率和钙硫比之间的关系

Fig. 5 Relation between fluorine removal efficiency and Ca/S molar ratio

4 结论

(1) 各种固氟剂的固氟率随着温度的升高而下

降, 有机钙的固氟效果明显优于碳酸钙, 醋酸钙镁的固氟效果又优于醋酸钙. 随着温度的升高, 有机钙的相对固氟提高率 β 呈上升趋势, 温度为 1 000 ~ 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 醋酸钙镁的固氟率是碳酸钙的 1.68 ~ 1.74 倍, 醋酸钙的固氟率为碳酸钙的 1.28 ~ 1.37 倍.

(2) 固氟剂粒径对固氟效果影响很明显, 随着粒径的减小固氟率呈明显上升趋势, 粒径每减小一个等级固氟率就提高约 10%.

(3) 钙硫比也是影响试验结果的主要因素, 随着钙硫比的提高, 固氟率也随着提高, 尤其是醋酸钙镁的提高幅度更明显.

参考文献:

- [1] Swaine D J. Trace Elements in coal[M]. London: butterworth, 1990. 109~ 113.
- [2] 卞梅, 陈树元. SO_2 和 HF 单独和复合熏气对金荞麦影响的初步试验[J]. 环境科学, 1983, 4(2): 51~ 54.
- [3] 刘建忠, 齐庆杰, 盛军杰, 等. 燃煤高温固氟工艺和添加剂的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(7): 227~ 230.
- [4] Adónez J, F García-Labiano. Utilization of Calcium Acetate and Calcium Magnesium Acetate for H_2S Removal in Coal Gas cleaning at High Temperatures[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(2): 440~ 448.
- [5] 齐庆杰. 煤中氟赋存形态、燃烧转化与污染控制的基础和实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.