

有机钙高温脱硫特性

肖海平¹, 周俊虎², 刘建忠², 孙保民¹

(1. 华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 北京 102206; 2. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 为了控制燃煤二氧化硫气体的排放, 采用智能定硫仪研究了有机钙的脱硫特性. 原煤的硫析出速率曲线呈双峰形状, 添加有机钙后, 硫析出速率明显降低, 曲线呈单峰状. 1000℃ 下有机钙对长广煤的脱硫率比普通石灰石高 1 倍以上, 其中醋酸钙镁的脱硫效果高达 73.84%. 煤的含硫量、反应温度、钙硫比、钙基添加剂粒径是影响有机钙脱硫效果的重要因素. 煤的含硫量增大或钙基添加剂粒径减小都可以提高有机钙的脱硫率; 随温度升高, 高硫煤脱硫率下降幅度低于中硫煤和低硫煤, 1 200℃ 高温下醋酸钙镁脱硫率为 59.08%; 按钙硫比为 1 添加有机钙可以获得较高的脱硫率, 继续增加钙基添加剂, 脱硫率的提高效果不明显. 表明有机钙是一种脱硫效率较高的优良吸收剂, 醋酸钙镁的脱硫效果最好.

关键词: 有机钙; 醋酸钙镁; 脱硫

中图分类号: X701.3; TQ534.9 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1861-05

Desulfurization Characteristic of Organic Calcium at High Temperature

XIAO Hai-ping¹, ZHOU Jun-hu², LIU Jian-zhong², SUN Bao-min¹

(1. Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment, Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Aim to control the emission of SO₂ during coal combustion, desulfurization characteristic of organic calcium was studied by intelligent sulfur determination analyzer. Sulfur releasing curve changed from two “peak value” to one for addition of organic calcium, with velocity of SO₂ release decreasing. Efficiency of sulfur reduction was double when organic calcium was used under 1 000℃ compared to limestone, and reduction efficiency of calcium magnesium acetate was 73.84%. Sulfur content, furnace temperature, calcium/sulfur ratio and particle's diameter were important factors as for desulfurizing rate. Sulfur removal efficiency was improved with coal's sulfur content increasing or particle's diameter decreasing. Decreasing degree of reduction efficiency lowered with sulfur content increasing as temperature improved. Efficiency remained high level as 59.08% by calcium magnesium acetate at 1 200℃. Perfect efficiency could be reached as calcium/sulfur ratio being one and augmentation degree was inapparent with more calcium addition. Therefore organic calciums are excellent absorbent for desulfurization and calcium magnesium acetate has best sulfur removal efficiency.

Key words: organic calcium; calcium magnesium acetate; desulfurization

石灰石是炉内燃烧脱硫工艺中最常见的廉价吸收剂. 炉内高温环境下石灰石易快速烧结, 比表面积严重下降, 脱硫效果较差, 钙基添加剂利用率低^[1~3], 而且石灰石对 NO_x 没有脱除效果. 寻找具有多种污染物综合脱除能力的钙基添加剂成为炉内污染物控制工艺的关键.

有机钙是由钙元素与有机酸结合而成, 常见的有机钙有甲酸钙(CF)、醋酸钙(CA)、醋酸钙镁(CMA)、丙酸钙(CP)等. 通过秸秆、锯末等生物资源与垃圾热解产生的热解液与石灰石混合, 可制备廉价适用于工业脱硫脱硝应用的有机钙^[4~6]. 有机钙煅烧过程析出的有机气体 C_nH_m 在合适的气氛下有明显的脱硝效果, 而煅烧后形成的多孔 CaO 孔隙丰富, 比表面积远大于普通石灰石, 因此, 有机钙的脱硫能力远高于普通的石灰石, 能够高效地脱除 SO₂、HCl 等气体, 文献[7~10]表明有机钙对燃煤产生的

SO₂、H₂S、HCl、NO_x 和 Hg 蒸气等污染物具有良好脱除效果, 是 1 种具有综合脱除多种污染物潜力的钙基添加剂.

目前国内外对有机钙脱除污染物的研究甚少, 阻碍了有机钙在污染物脱除方面的应用. 本实验重点研究有机钙的脱硫性能以及影响因素, 以期对有机钙在污染物脱除领域的应用奠定基础.

1 材料与方法

实验采用 ZCS-1 智能定硫仪动态试验系统, 如图 1, 该装置由空气预处理单元、温度程控单元、管式电炉、电解池、库仑积分器、数据采集板和计算机

收稿日期: 2006-08-21; 修订日期: 2006-12-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB200303); 新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0533)

作者简介: 肖海平(1978~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为能源清洁利用, E-mail: dr_xiaohaiping@yahoo.com.cn

组成.系统燃烧部分采用硅碳管作为加热元件,炉温可控制在 800~1 350℃范围.

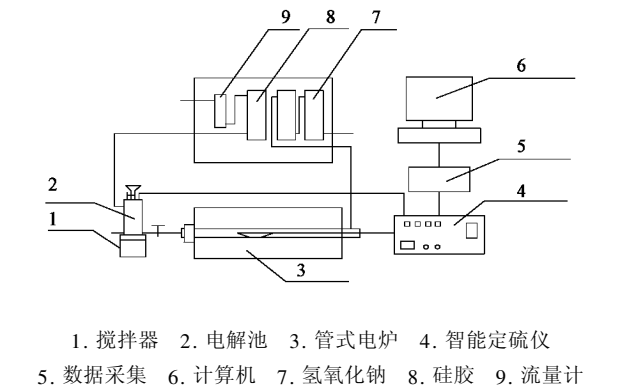


图1 ZCS-1型智能测硫系统

Fig.1 ZCS-1 intelligent sulfur determination analyzer

试验时,将 50 mg 的样品均匀地平铺在瓷舟上,通过自动送样机构送入炉内,试样先在低温段进行预热 45 s,而后被送入高温段完成整个燃烧过程.燃烧产生的 SO₂ 和少量 SO₃ 随烟气进入电解池内,与水化合生成亚硫酸和少量硫酸,破坏了电解液中碘-碘化钾电对的电位平衡,仪器立即以电解生成的碘来氧化滴定亚硫酸.

表1 煤种工业分析和元素分析数据

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coals

煤种	工业分析/%				$Q_{\text{net,ar}}$ /kJ·kg ⁻¹	元素分析/%				
	M _{ar}	A _{ar}	V _{ar}	FC _{ar}		C _{ar}	H _{ar}	N _{ar}	S _{t,ar}	O _{ar}
枣庄	1.71	22.01	28.19	48.09	25 932	64.06	3.67	1.14	0.79	6.62
神华	18.2	12.71	23.53	54.87	23 631	64.12	1.91	0.9	0.36	1.15
长广	1.58	37.95	29.16	31.3	19 015	45.34	3.76	6.51	3.84	1.11
大同	4.67	13.9	26.59	54.83	27 503	66.21	3.47	10.16	0.84	0.76

2 结果与分析

2.1 不同钙基添加剂的脱硫效果

煤中硫以有机硫和无机硫的形式存在,高温富氧工况下硫快速氧化生成 SO₂,而钙基添加剂可以将硫以 CaSO₄ 的形式固定,达到脱硫的目的.不同的钙基添加剂脱硫性能各有高低.按钙硫比为 1 的量将不同钙基添加剂加入长广煤,制备的样品在 1 000℃的炉内温度下燃烧,硫析出曲线如图 2.长广原煤硫析出量为 93.01%,其余硫与煤中矿物质反应生成了稳定的含硫物相;而添加碳酸钙后,硫的析出量下降为 65.35%;而添加丙酸钙的工况中,硫的析出量为 34.2%;醋酸钙和醋酸钙镁的脱硫效率比较接近,硫析出量仅为 25.37%和 24.33%.可见,添加有机钙的工况硫析出量最少,而添加碳酸钙的工

阳极: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$
阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
 $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+$
利用计算机数据采集系统对电解液测试的烟气中 SO₂ 含量进行在线监测,采样频率为 40 Hz,可以得到硫动态析出过程的数据.由法拉第电解定律计算出样品燃烧析出硫量 S₁,结合空白煤样析出硫份 S₀,可以计算脱硫率 η_s.而燃烧析出硫量 S₁ 与煤的全硫份 S_t 比较,可以得到固硫率 ξ:

$$\text{脱硫率 } \eta_s = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100\%$$

$$\text{固硫率 } \xi = \frac{S_t - S_1}{S_t} \times 100\%$$

脱硫率直接反映了钙基添加剂的脱硫效果,而固硫率则考虑了煤样自身的固硫率.为了考察添加剂的脱硫效果,本研究主要采用脱硫率这个概念.

实验采用煤种为长广、枣庄、大同和神华,其工业分析和元素分析见表 1.采用的钙基添加剂为醋酸钙(CA)、醋酸钙镁(CMA)、丙酸钙(CP)和碳酸钙(CC).将钙基添加剂和煤样按不同钙硫比均匀混合后,送入管式炉中央进行实验.

况硫析出量较多.
不同钙基添加剂的脱硫率和固硫率如表 2. 由

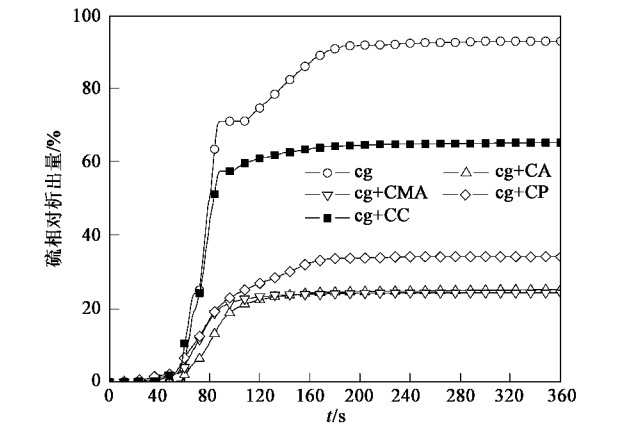


图2 长广煤燃烧硫相对析出量曲线

Fig.2 Sulfur release curve during combustion of changguang coal

表 2 可知, 有机钙的脱硫效果远远好于碳酸钙. 而醋酸钙和醋酸钙镁的脱硫效果比较接近. 丙酸钙的脱硫效果稍差一点. 文献[11]在相同条件下采用多种钙基添加剂脱硫, 1 000℃, 钙硫比为 2 的情况下电石渣获得最高的固硫率 78.74%. 相比而言, 醋酸钙镁在钙硫比为 1 的情况下就获得了 75.67% 的固硫率, 因此, 有机钙的脱硫效果远优于普通钙基添加剂.

表 2 不同添加剂的脱硫效果/%

Table 2 Sulfur removal efficiency of different additives/%				
参数	醋酸钙	醋酸钙镁	丙酸钙	碳酸钙
固硫率	74.73	75.67	65.80	34.65
脱硫率	72.83	73.84	63.23	29.74

不同钙基添加剂脱硫效率不同的原因主要可以归结为高温煅烧后钙基添加剂孔隙特性的差异. 将不同的钙基添加剂置于1 000℃下煅烧3 min后, 置于氮气吸附仪中进行孔隙特性测量. 测试结果表明, 醋酸钙镁的比表面积为 39.1 m²/g, 而醋酸钙的比表面积为 19.8 m²/g, 而普通的碳酸钙的比面积仅仅为 10.3 m²/g. 由于有机钙煅烧过程中首先析出有机气体, 而后再析出 CO₂ 气体, 经历了 2 次分解后其比表面积远大于普通的碳酸钙, 所以有机钙的脱硫效率普遍高于普通的碳酸钙.

图 3 为硫析出速率曲线, 长广原煤的硫析出相对速率曲线呈双峰形状, 添加有机钙后, 钙基添加剂在燃烧过程中有效捕获了析出的 SO₂, 硫析出相对速率明显降低, 燃烧后期基本没有硫的析出. 硫析出曲线呈单峰状. 对于原煤而言, 相对速率曲线上第 1 个峰是挥发份析出着火引起松散结合的有机硫快速分解和黄铁矿的快速预分解形成的, 可称为低温硫的析出, 第 2 个峰是硫茱和黄铁矿在高温下大量分解, 可称为高温硫的析出^[12]. 加入钙基添加剂后, 硫在煤中的主要赋存形态发生变化, 因为高温下 CaS 比 FeS 更为稳定, 燃烧初期钙基添加剂和硫结合生成大量的 CaS 而不是 FeS, 在燃烧后期大部分 CaS 氧化生成 CaSO₄, 因此后期 SO₂ 的析出速率明显减小.

2.2 不同煤种的影响

醋酸钙镁对不同含硫量煤种的脱硫效果如图 4. 醋酸钙镁对长广煤的脱硫率为 76.64%, 对神华煤的脱硫率仅为 60.57%. 显然, 随着煤种含硫量的增大, 有机钙的脱硫效果增强. 有机钙对不同煤种脱硫效果的差异性可以从气-固反应机理的角度解释: 高硫分的煤种燃烧析出的氧气中 SO₂ 浓度高, SO₂ 向

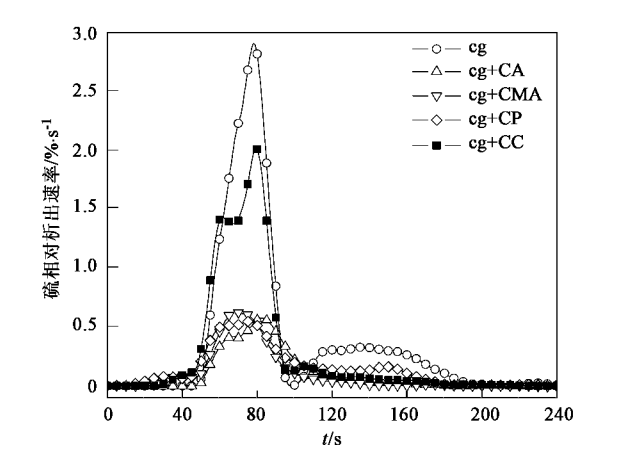


图 3 长广煤燃烧硫相对析出速率曲线

Fig.3 Sulfur releasing velocity curve during combustion of changguang coal

CaO 表面扩散加速, 提高了脱硫反应的速度和程度, 促使 CaO 更快更多地转化成 CaSO₄; 而且煤种含硫量越大, 按相同钙硫比添加的钙基添加剂质量越大, 对应的颗粒数也更多, SO₂ 接触钙基添加剂的概率增大, 同样可以提高钙基添加剂的脱硫效率. 因此, 在相同钙硫比的添加量下, 煤种含硫量越高, 有机钙的脱硫效率越好.

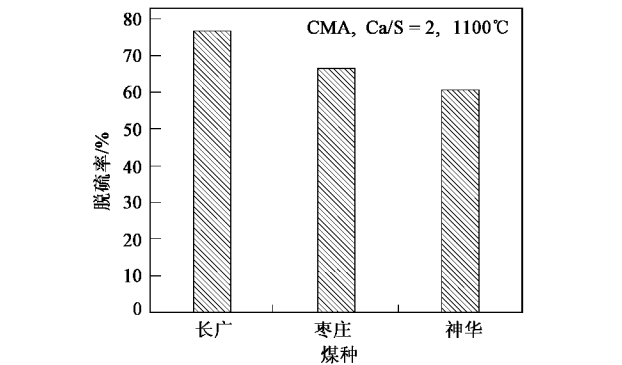


图 4 醋酸钙镁对不同煤种的脱硫效果

Fig.4 Sulfur reduction efficiency on different coals by calcium magnesium acetate

2.3 温度对脱硫效果的影响

温度是影响钙基添加剂脱硫效果的重要因素, 温度较低时, 钙基添加剂煅烧分解生成 CaO 的速率较小, 影响了脱硫反应的进行. 而温度过高时, 钙基添加剂的比表面积发生高温烧结而活性下降, 脱硫率急剧下降, 而且当温度大于 1 175℃ 后, 部分脱硫产物 CaSO₄ 开始分解, 进一步降低脱硫效果.

图 5 显示了不同温度下钙基添加剂的脱硫效果. 各个工况下钙基添加剂都是按钙硫比为 2 进行

添加.在1 000℃下不同钙基添加剂普遍具有很高的脱硫率,随温度升高,钙基添加剂的脱硫效果迅速下降.当温度升高到1 200℃,醋酸钙镁的脱硫效率下降幅度最小,依旧保持着较高的脱硫率,而其它钙基添加剂的脱硫率严重下降.以枣庄煤为例,在1 000℃下,醋酸钙镁的脱硫率为 74.58%,而在1 200℃下,醋酸钙镁的脱硫率为 59.08%.丙酸钙的脱硫率仅为 42.73%,远低于醋酸钙和醋酸钙镁,而碳酸钙的脱硫率仅仅为 19.07%.相比而言,醋酸钙镁在1 200℃的高温下表现出非常高的脱硫效率.在1 000~1 200℃的温度区域内,碳酸钙的脱硫效率远

远低于有机钙,且随温度升高,碳酸钙脱硫率下降严重.因此,在高温下,有机钙具有明显更高的脱硫效率.

对于不同煤种,随温度升高,钙基添加剂的脱硫效率下降幅度不同.高硫煤的脱硫率下降幅度大于低硫煤.以碳酸钙为例,温度从1 000℃升为1 200℃,对于高硫煤长广煤,醋酸钙脱硫率下降幅度为 21.31%,对于含硫量低的神华煤,醋酸钙脱硫率下降幅度为 47.04%.这种差异性源于煤中钙含量不同,按相同钙硫比添加钙基添加剂,则高硫煤的钙含量较高,而高温下钙含量越高,其脱硫率下降幅度越小.

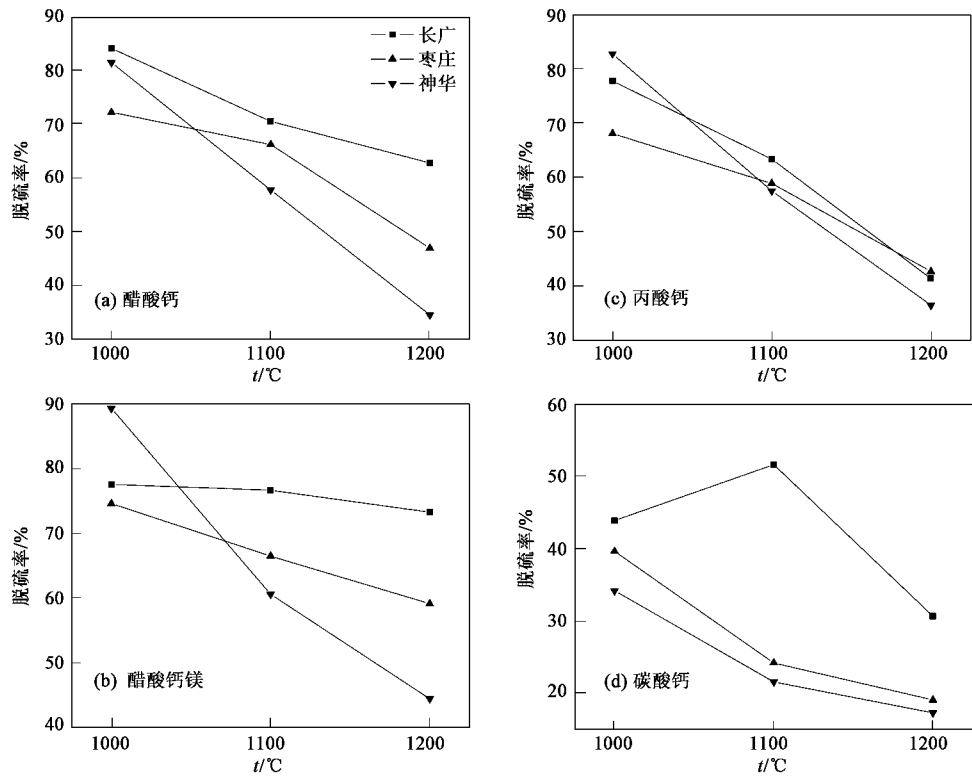


图 5 温度对不同钙基添加剂脱硫率的影响

Fig.5 Effect of temperature on sulfur removal efficiency of different additive

2.4 粒径对脱硫效果的影响

钙基添加剂脱硫反应是气固两相反应,其反应速率在很大程度上取决于脱硫剂的孔隙结构特点,即反应比表面积和孔隙大小.钙基添加剂的粒度越小,其比表面积越大,对于气-固反应也越有利,另外,在管式炉环境下,粒度越小,钙基添加剂的分布越均匀,与 SO₂ 接触越充分.因此,随钙基添加剂粒径的减小,脱硫效率有所提高.如果粒度过小,CaO 内部孔隙容易被脱硫产物 CaSO₄ 堵塞,造成脱硫率

下降.在1 000℃炉温下,按钙硫比为 2 添加钙剂脱硫剂,比较粒径对脱硫率的影响,实验结果如表 3 所示.长广煤为高硫煤,钙基添加剂的脱硫效率较高.减小粒径,脱硫率的提高幅度较小.其中,醋酸钙镁的脱硫率从 79.11%变为 86.00%,其变化幅度最大.而枣庄煤属于中硫煤,钙基添加剂对其脱硫效果中等,减少钙基添加剂粒径,脱硫率提高幅度大于高硫煤长广煤.减小钙基添加剂粒径有利于提高脱硫率,但是同时增加了研磨电耗,在工程实际中要同时

考虑脱硫率和电耗的问题,以寻求最佳的脱硫粒径.

表 3 颗粒粒径对脱硫率的影响

煤种	粒径/目	脱硫率 $\eta_s/\%$			
		CA	CMA	CP	CC
长广	100~200	84.51	75.59	76.63	46.90
长广	200~300	85.29	79.11	79.36	47.85
长广	300~400	88.34	86.0	79.81	51.26
枣庄	100~200	64.36	66.39	44.47	23.71
枣庄	200~300	72.31	74.58	68.10	34.23
枣庄	300~400	81.31	85.44	71.02	35.26

2.5 钙硫比对脱硫效果的影响

实验温度为1 000℃,实验煤种为大同煤,分别对比了钙硫比为1和2情况下不同钙基添加剂的脱硫率,如表4所示,在钙硫比为1时,有机钙的脱硫率比较高,钙硫比增大到2,脱硫率虽然有所提高,但是增幅较小,随温度的升高,增大钙硫比对提高脱硫率的影响更为明显.但是,钙基添加剂的最佳添加量需要兼顾脱硫率和经济性2方面因素.按钙硫比为1添加有机钙可以获得较为理想的脱硫率,继续添加过多的钙基添加剂不仅会增加运行成本,而且会影响煤粉的燃烧.

表 4 钙硫比对脱硫率的影响

温度/℃	Ca/S	脱硫率 $\eta_s/\%$			
		CA	CMA	CP	CC
1 000	1	68.28	75.55	57.14	21.15
1 000	2	78.57	80.51	68.00	31.66
1 100	1	76.03	73.92	60.11	38.91
1 100	2	85.75	77.38	72.15	47.52
1 200	1	13.81	23.98	0	0
1 200	2	29.79	53.87	30.65	10.99

3 结论

- (1)醋酸钙和醋酸钙镁的脱硫效果最好,其次为丙酸钙,而碳酸钙的脱硫效果最差.有机钙固硫性能远优于普通石灰石.
- (2)原煤的硫析出相对速率曲线呈双峰形状,添加有机钙后,硫析出相对速率明显降低,曲线呈单

峰状.

(3)煤的含硫量、反应温度、钙硫比、钙基添加剂粒径是影响有机钙脱硫效果的重要因素.随煤的含硫量增大,有机钙脱硫率提高;随温度升高,钙基添加剂的脱硫效果迅速下降,高硫煤的脱硫率下降幅度低于中硫煤和低硫煤.1 200℃高温下丙酸钙和碳酸钙脱硫效率低下,而醋酸钙镁保持较高的脱硫率;按钙硫比为1添加有机钙可以获得较为理想的脱硫率,继续添加过多的钙基添加剂对提高脱硫率的效果不明显;减小钙基添加剂粒径有利于提高脱硫率.

参考文献:

[1] Muzlo L J, Offen G R. Assessment of dry sorbent emission control technology[J]. JACPA, 1987, **37**(5): 642~654.

[2] Davini P. An investigation of the influence of sodium chloride on the desulphurization properties[J]. Fuel, 1992, **71**(7): 831~834.

[3] Letal B. Useful experimental technical for the study of heterogeneous reactions[J]. Chemical Engineering Technology, 1992, **15**(2): 151~161.

[4] 张正文. 秸秆综合利用新技术[J]. 今日科技, 2000, (11): 13.

[5] 马玉城. 秸秆生产热解油和脱盐脱硝剂获成功[J]. 现代化工, 2000, **20**(9): 65.

[6] 马驰. 一项洁净煤技术的创新[J]. 中国煤炭, 1998, **24**(2): 58.

[7] Patsias A A, Nimmo W, Gibbs B M, et al. Calcium-based sorbents for simultaneous NO_x/SO_x reduction in a down-fired furnace [J]. Fuel, 2005, **84**(14-15): 1864~1873.

[8] Shuckerow J I, Steciak J A, Wise D L. Control of air toxin particulate and vapor emissions after coal combustion utilizing calcium magnesium acetate [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1996, **16**(1): 15~69.

[9] Adanez J, Garcia-Labiano F, Diego L F. Utilization of calcium acetate and calcium magnesium acetate for H₂S removal in coal gas cleaning at high temperatures[J]. Energy & Fuels, 1999, **13**(2): 440~448.

[10] Shemwell B, Levendis Y A, Simons G A. Laboratory study on the high-temperature capture of HCl gas by dry-injection of calcium-based sorbents [J]. Chemosphere, 2001, **42**(3): 785~796.

[11] 程军. 炉内高温燃烧两段脱硫的机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002. 106~107.

[12] 刘建忠, 周俊虎, 程军, 等. 长广煤燃烧硫析出动态特性研究[J]. 燃料化学学报, 2001, **29**(4): 368~370.