

有机钙孔隙结构与脱硫性能研究

肖海平¹, 李惊涛¹, 周俊虎², 孙保民¹, 叶力平³

(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; 3. 杭州广翰能源科技有限公司, 杭州 310027)

摘要: 在定碳炉上对有机钙进行煅烧试验, 利用氮吸附仪测定样品的微观孔隙结构, 采用智能定硫仪对有机钙进行了脱硫实验研究. 结果表明, 900℃下煅烧, 醋酸钙镁的比表面积高达 46.6 m²/g, 大约为普通石灰石比表面积的 4 倍. 醋酸钙比表面积主要分布在孔径小于 5 nm 的微孔和中孔, 醋酸钙镁比表面积主要集中在孔径为 5 nm 左右的中孔. 醋酸钙的烧结主要发生在微孔和中孔, 醋酸钙镁的烧结发生在整个孔径分布区域, 有机钙表现出良好的抗烧结特性. 1 000℃下按钙硫比为 1 添加钙基, 有机钙的脱硫效率为 68.28% ~ 75.55%, 比普通石灰石高 1 倍以上. 煅烧形成的良好孔隙结构使得有机钙具有较高的脱硫效果.

关键词: 有机钙; 醋酸钙镁; 醋酸钙; 孔隙结构; 脱硫

中图分类号: X701.3; TQ534.9 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2361-05

Pore Structure and Desulfurization Characteristics of Organic Calcium

XIAO Hai-ping¹, LI Jing-tao¹, ZHOU Jun-hu², SUN Bao-min¹, YE Li-ping³

(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; 3. Hangzhou Guanghan Energy Technology Co. Ltd., Hangzhou 310027, China)

Abstract: Calcination of organic calcium was carried out in fixed bed, pore structure of tested sample was analyzed with auto-adsorption analyzer, and desulfurization experiment was studied by intelligent sulfur determination analyzer. Specific surface area of calcium magnesium acetate (CMA) was 46.6 m²/g after calcination at 900℃, almost four times of that of limestone. Specific surface area of calcium acetate (CA) were mainly made up of pore of diameter less than 5 nm, and those of CMA was chiefly contributed by middle pore of diameter about 5 nm. Agglomeration of CA occurred in pore of diameter less than 5 nm, while CMA was sintered in whole range of pore size distribution. Agglomeration of organic calcium were slighter. Desulfurization efficiency of organic calcium ranged from 62.28% to 75.55% at 1 000℃ as calcium/sulfur ratio being one, which was one time more than that of limestone. Perfect pore structure of organic calcium contributes to higher desulfurization efficiency.

Key words: organic calcium; calcium magnesium acetate; calcium acetate; pore structure; desulfurization

煤燃烧析出的 SO₂ 和 NO_x 等气体污染物是形成酸雨的主要物质, 严重危害地球的生态平衡. 以醋酸钙镁为主的有机钙对燃煤产生的 SO₂、H₂S、HCl、HF、NO_x、Hg 蒸气等污染物具有良好脱除效果, 是具有综合脱除多种污染物潜力的钙基吸收剂^[1~4], 而一般的钙基对 NO_x 没有脱除能力, 而且高温下普通钙基对 SO₂、HCl 等酸性气体的脱除效果一般^[5~15]. 所以本试验重点选取醋酸钙和醋酸钙镁做为研究对象.

钙基脱除 SO₂、HCl、HF 的反应属于气-固反应, 影响气-固反应速率的主要因素为反应气体在固体孔隙内的扩散速率以及气-固反应界面上的本征化学反应速率. 钙基的微观结构特性直接影响到气体的扩散速率, 从而影响污染物脱除效果. 因此, 研究有机钙基的孔隙结构有助于评价其对酸性气体的脱除能力.

不同类型的钙基在相同条件下煅烧形成的孔隙

结构具有明显差别, 因此造成其脱硫脱氟等反应能力的差异. 有关普通石灰石的高温煅烧特性以及微观结构变化方面已有众多报道, 一般认为原始钙基类型、煅烧温度、煅烧时间是影响钙基孔隙结构和烧结程度的重要因素^[16~20]. 有机钙的孔隙特性研究则较为鲜见, 本实验主要研究以醋酸钙和醋酸钙镁为代表的有机钙微观结构特性, 通过有机钙孔隙结构特性初步判别其对酸性气体的脱除能力, 最后采用智能定硫仪验证有机钙脱硫效果.

1 材料与方法

实验采用的钙基为普通石灰石, 分析纯级别的醋酸钙镁(CMA)和醋酸钙(CA), 钙基粒径分布在

收稿日期: 2007-09-06; 修订日期: 2007-11-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB200303); 教育部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洁净利用, E-mail: dr_xiaohaiping@yahoo.com.cn

100~200 目, 钙基的煅烧在定碳炉上进行, 定碳炉装置如图 1.

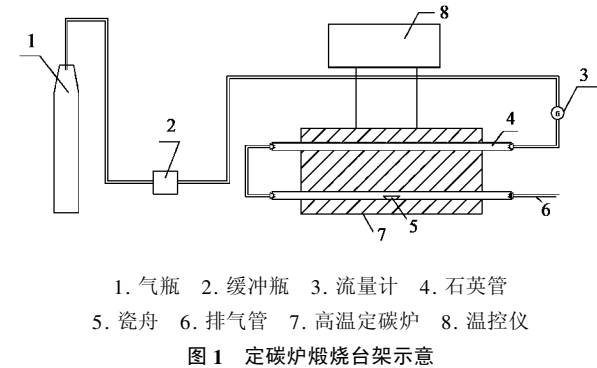


Fig.1 Schematic diagram of fixed bed

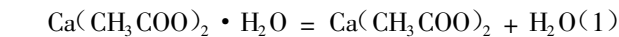
实验采用 97 mm 的瓷舟上, 将样品均匀平铺在瓷舟上. 煅烧过程中, 高压氮气通入定碳炉石英管内, 同时通过 KSY 智能温度控制仪调整温度. 气体流量和炉内温度稳定后, 将瓷舟快速送至石英管中央位置, 达到设定煅烧时间后立刻取出. 收集残留钙基, 留作后期实验分析.

采用康塔公司的全自动物理/化学吸附分析仪 Autosorb-1-c 测试煅烧后的钙基孔隙特性, 按 BJH 的孔隙模型计算孔分布、比表面积和比孔容积. 采用荷兰 FEI 公司的 SIRION 场发射扫描电镜对样品进行表面形态分析. 最后采用智能定硫仪对比分析不同钙基的脱硫效率.

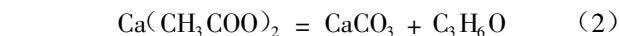
2 结果与分析

2.1 典型钙基孔隙分析

将 3 种钙基分别置于氮气气氛下煅烧 3 min, 炉温为 900℃, 煅烧后在氮气吸附仪上测定其孔隙参数. 煅烧后, 醋酸钙的比表面积为 21.7 m²/g, 醋酸钙镁的比表面积高达 46.6 m²/g, 而普通石灰石的比表面积仅为 12.3 m²/g. 从孔隙参数看, 醋酸钙和醋酸钙镁高温煅烧后的比表面积远大于普通的钙基. 有机钙较好的比表面积分布与其煅烧特性有关, 以醋酸钙为例, 当煅烧温度达到 100℃, 醋酸钙受热析出水分:



当温度升至 390℃, 醋酸钙受热分解成碳酸钙和有机气体丙酮:



当煅烧温度升至 630℃, 碳酸钙开始分解, 直到分解完毕:



显然, 有机钙煅烧过程中不仅有 CO₂ 的析出, 还有相应的水分和有机气体的析出, 这些气体的分阶段析出导致了钙基良好的孔隙分布和丰富的比表面积.

采用 T-plot 模型对煅烧后孔隙分布进行分析, 醋酸钙样品的总比表面积为 16.21 m²/g, 而微孔的比表面积仅为 5.441 m²/g, 微孔比表面积仅占 25.13%, 这说明煅烧后钙基主要以中孔为主, 微孔也占有一定比例. 醋酸钙镁煅烧后的总比表面积为 42.95 m²/g, 微孔的比表面积仅为 3.665 m²/g, 微孔比表面积仅占 7.86%, 这说明钙基主要以中孔为主, 微孔比例很小. 针对醋酸钙和醋酸钙镁以中孔为主的特点, 适合于采用 BJH 模型来分析钙基孔隙结构特性.

煅烧后有机钙比表面积和孔容积的分布见图 2 和图 3. 图 2 的纵坐标为比表面积分布率, 数学表达式为 $D_s/D(\log d)$, 该量描述了随孔径变化钙基比表面积的分布情况. 图 3 的纵坐标为比容积分布率, 其数学表达式为 $D_v/D(\log d)$, 该量描述了随孔径变化钙基比容积的分布情况. 由图可知, 醋酸钙高温煅烧后主要以孔径小于 2 nm 的微孔为主, 随孔径增大, 对应孔所占比表面积和孔容积都下降. 而对于醋酸钙镁高温煅烧后的钙基而言, 比表面积和比容主要集中在孔径小于 10 nm 的孔, 其中主要以孔径为 5 nm 左右的中孔为主. 脱硫剂孔径的有效范围为 2~20 nm, 孔径过小容易导致孔口闭塞和孔堵塞, 降低脱硫剂孔隙利用率; 当孔径过大时, 可用于硫化反应的孔隙比表面积和孔容积急剧减少^[21]. 显然, 从脱硫反应的角度, 醋酸钙镁的孔隙分布优于醋酸钙的孔隙分布.

图 4 和图 5 为高温煅烧后有机钙的 SEM 照片. 醋酸钙煅烧后的钙基呈不规则且多孔的蜂窝状, 晶粒主要以片状呈现, 结构较为疏松, 颗粒间边界不是很明显. 而醋酸钙镁煅烧后的钙基呈不规则的爆米花状, 晶粒主要以球团呈现, 晶粒表面比较粗糙, 颗粒分界更为明显, 内部孔隙疏松. 总之, 有机钙煅烧后孔隙结构良好, 比表面积丰富.

2.2 温度对孔隙的影响

将样品置于不同煅烧温度下煅烧 3 min, 研究煅烧温度对孔隙结构的影响. 随着煅烧温度升高, 有机钙的比表面积和孔容积呈先增大后减小的趋势. 以醋酸钙镁为例, 煅烧温度为 900℃ 的情况下, 醋酸钙镁煅烧完全, 醋酸钙镁的比表面积和孔容积都达到最大值, 分别为 42.7 m²/g 和 0.116 mL/g, 煅烧温度低

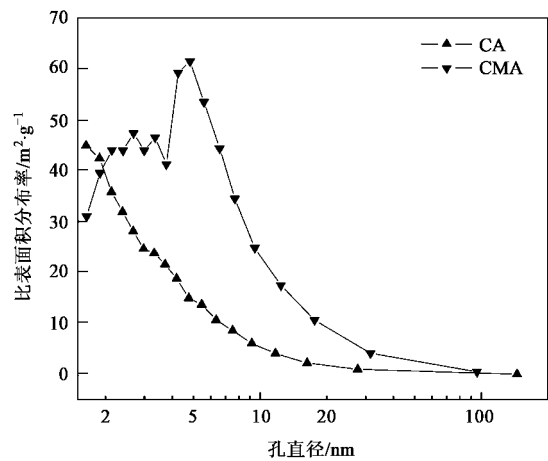


图 2 在 900℃下煅烧后有机钙比表面积分布
Fig.2 Specific surface area's distribution curves of organic calcium under 900℃

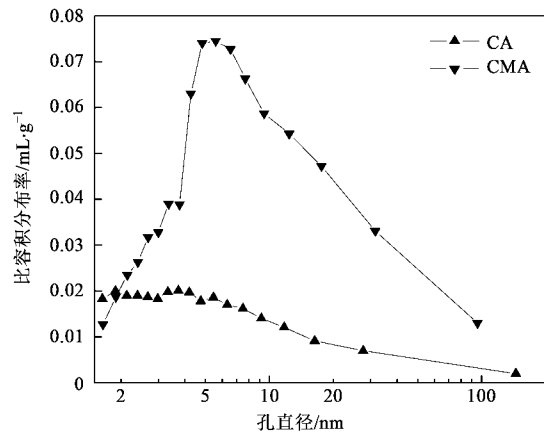


图 3 在 900℃下煅烧后有机钙孔容积分布
Fig.3 Specific pore volume's distribution curves of organic calcium under 900℃

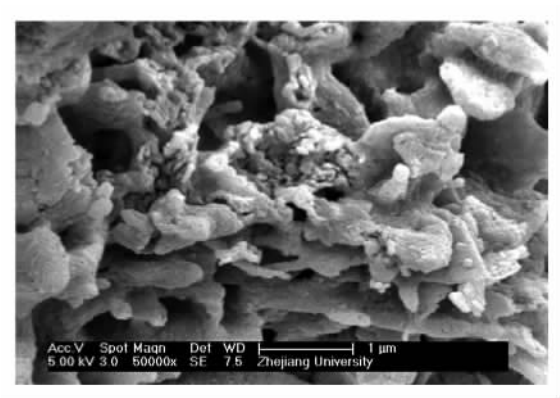


图 4 CA 煅烧后的 SEM 图 (× 50 000)
Fig.4 SEM of CA after calcination (× 50 000)

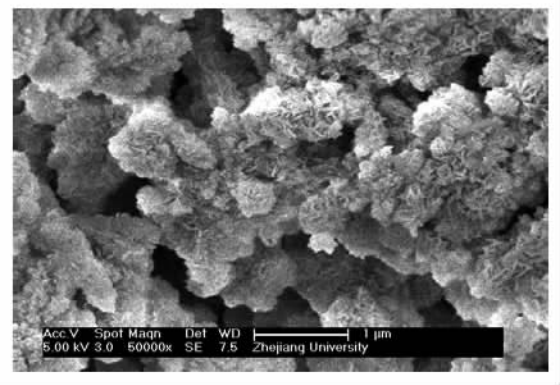


图 5 CMA 煅烧后的 SEM (× 50 000)
Fig.5 SEM of CMA after calcination (× 50 000)

小,煅烧温度高于900℃,钙基开始发生烧结,比表面积和孔容积减小.当温度为1 300℃,醋酸钙镁比表面积为 20.4 m²/g,孔容积为0.045 5 mL/g.由此可见,醋酸钙镁在900℃下具有最好的孔隙结构,而在1 300℃的高温下,其依旧可以保持相对较大的比表面积.对于醋酸钙,在900℃,醋酸钙的比表面积达到最大值,即 23.4 m²/g,当温度为1 300℃,其比表面积为 20.3 m²/g,可见,醋酸钙的抗烧结能力较强,高温下依旧保持较高的比表面积.从高温煅烧后比表面积和孔容积减小的趋势看,醋酸钙镁的高温烧结程度比醋酸钙大,但是明显小于普通的钙基.

不同温度下醋酸钙比表面积分布见图 6.当温度从900℃升高到1 200℃,孔径分布在 0~2 nm 的小孔和 2~5 nm 的中孔对应的比表面积急剧下降.这说明烧结主要发生在小孔和中孔.大孔烧结程度较轻.

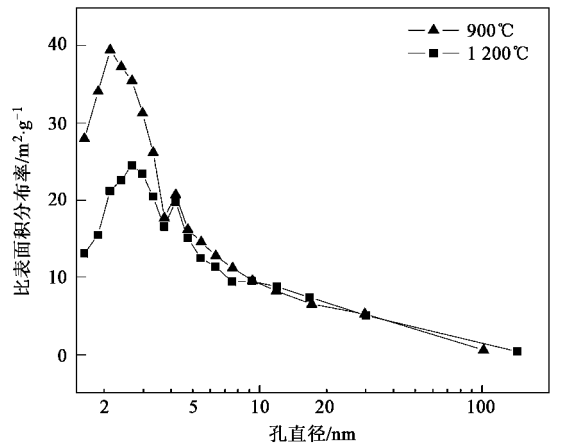


图 6 不同煅烧温度下 CA 比表面积分布
Fig.6 Specific surface area's distribution curves of CA under different temperature

于900℃,钙基没有完全煅烧,比表面积和孔容积较

图 7 为不同温度下醋酸钙镁的比表面积分布. 对于煅烧温度900℃的工况, 样品比表面积主要分布在孔径为 5 nm 左右的孔, 对于煅烧温度为1 200℃的工况, 比表面积主要分布在粒径为 3 ~ 10 nm 的孔, 5 nm 左右的孔烧结最为严重. 当温度从900℃升高到 1 200℃, 煅烧后钙基的大孔、中孔和小孔都发生了剧烈的烧结. 其中孔径为 5 nm 左右的中孔的烧结较为严重.

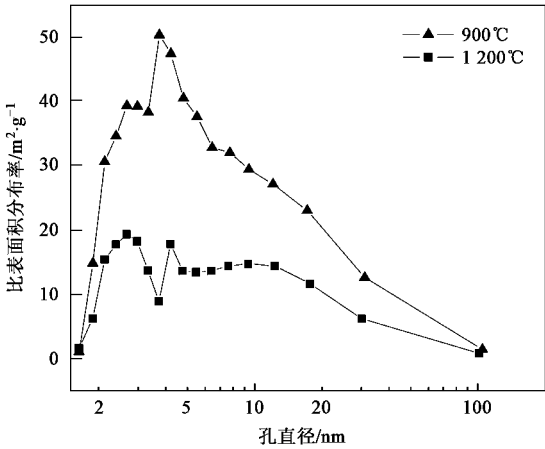


图 7 不同煅烧温度下 CMA 比表面分布

Fig.7 Specific surface area's distribution curves of CMA under different temperature

2.3 停留时间的影响

煅烧温度为1 050℃, 研究煅烧时间对有机钙煅烧后孔隙结构的影响.

随着停留时间增大, 有机钙煅烧后比表面积和孔容积呈先增大后减小的趋势. 对于醋酸钙而言, 停留时间为 40 s 和 1 min 时, 钙基的煅烧不完全, 比表面积和孔容积较小, 如在 1 min 的煅烧时间下, 醋酸钙的比表面积 14.3 m²/g, 孔容积为0.026 8 mL/g. 停留时间为 3 min 时, 钙基的比表面积和孔容积都达到最大值, 分别为 25.6 m²/g和 0.055 mL/g, 随后钙基的比表面积缓慢减小, 而孔容积减少速率更快. 当停留时间为 7 min 时, 钙基的比表面积为 22.6 m²/g, 孔容积为0.032 5 mL/g. 由此可见, 随着煅烧时间延长, 醋酸钙高温煅烧出后依旧有良好的孔隙结构.

停留时间为 40 s 时, 醋酸钙镁煅烧不完全, 比表面积和孔容积较小, 比表面积为 33.1 m²/g, 孔容积为 0.102 mL/g. 停留时间为 1 min 时, 醋酸钙镁的比表面积达到最大值, 即 38.9 m²/g, 随后醋酸钙镁的比表面积缓慢减小. 在停留时间为 3 min 时, 孔容积达到最大值, 即 0.11 mL/g. 其后孔容积缓慢减小, 当停留时间为 7 min 时, 钙基烧结更为严重, 比表面

积和孔容积下降的更快, 比表面积为 35.9 m²/g, 孔容积为0.089 3 mL/g. 由此可见, 随着煅烧时间的延长, 钙基的比表面积和孔容积都维持在比较高的值, 且其变化很小, 醋酸钙镁在高温下依旧有良好的孔隙结构.

2.4 不同钙基脱硫效果比较

采用智能定硫仪测试不同钙基的脱硫效果, 按钙硫比为 1 时将不同钙基添加剂加入长广煤和大同煤, 制备的样品在1 000℃及1 100℃的炉内温度下燃烧. 添加钙基的样品燃烧析出硫量 S_1 , 结合空白煤样析出硫份 S_0 , 可以计算脱硫率 η_s :

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

不同钙基添加剂的脱硫率如表 1. 由表 1 可知, 有机钙的脱硫效果远高于普通石灰石, 而醋酸钙和醋酸钙镁的脱硫效果比较接近. 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的孔隙特性的差异. 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石灰石, 前面的分析也说明有机钙的良好孔隙结构. 良好的孔隙特性有助于 SO₂ 气体在钙基孔隙中的扩散, 从而提高整体的脱硫效率.

表 1 不同添加剂的脱硫效果

Table 1 Sulfur removal efficiency of different additives					
温度 /℃	煤种	含硫量 $S_{b,w}/\%$	脱硫率 $\eta_s/\%$		
			醋酸钙	醋酸钙镁	石灰石
1 000	长广	3.74	72.83	73.84	29.74
1 100	长广	3.74	61.4	67.9	43.1
1 000	大同	0.84	68.28	75.55	21.15
1 100	大同	0.84	76.03	73.92	38.91

国内外分析纯级别的有机钙价格昂贵, 但是工业脱硫脱硝的有机钙对纯度要求不高. 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, 即可制备廉价适用于工业脱硫脱硝应用的有机钙. 如果能够大规模制备获得有机钙, 那么采用有机钙进行多种污染物的综合控制工艺从经济性上而言是可行的.

3 结论

(1)有机钙高温煅烧后形成的钙基具有良好的孔隙结构, 其比表面积和孔容积都大于普通钙基. 高温煅烧后醋酸钙比表面积主要集中在微孔和中孔, 醋酸钙镁比表面积主要集中在中孔.

(2)煅烧温度、停留时间是影响有机钙煅烧孔隙结构的主要因素.900℃下煅烧,有机钙的比表面积和孔容积最大.高温下醋酸钙的烧结主要发生在小孔和中孔,醋酸钙镁的烧结在整个孔径分布上都发生.1300℃的高温下,有机钙依旧可以保持相当良好的孔隙结构.随着停留时间增加,有机钙比表面积和孔容积都维持在比较高的值,且其变化很小,表现出良好的抗烧结特性.

(3)智能定硫仪上的脱硫实验表明,有机钙的脱硫效率远高于普通的石灰石.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Adanez J, Garcia-Labiano F, Diego L F. 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 陈德珍,林瑜,汪雄平,等.改性石灰吸收 HCl 气体过程中的物理化学特性[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2004, **32**(1): 72-77.
- [6] 李香排,蒋旭光,李琦,等.钙基脱氯剂固定床脱氯动力学模型[J]. *化工学报*, 2004, **55**(8): 1280-1284.
- [7] 张东平,池涌,严建华,等.燃煤流化床钙基脱硫剂对 NO 转变率的影响及机理[J]. *环境科学*, 2003, **24**(1): 143-146.
- [8] 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.
- [9] 李舒伶,齐庆杰,刘建忠,等.煤燃烧固氟剂及固氟效果研究[J]. *环境科学*, 2004, **25**(2): 174-176.
- [10] 齐庆杰,刘建忠,周俊虎,等.燃煤过程中 CaO 及钙基固氟剂对氟析出的控制[J]. *中国电机工程学报*, 2003, **54**(2): 226-231.
- [11] 秦宏,王勤辉,骆仲泐,等.流化床内石灰石脱除 H_2S 反应的实验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2004, **38**(7): 882-887.
- [12] 胡永琪,赵风云,刘洪杰,等.煅烧条件下石灰石脱除煤气中 H_2S 的研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2005, **21**(6): 527-531.
- [13] 刘妮,程乐鸣,骆仲泐,等.钙基吸收剂微观结构特性及其反应性能[J]. *化工学报*, 2004, **55**(4): 635-639.
- [14] 路春美,田园,王永征,等.贝壳和石灰石的最佳固硫反应温度与微观结构特性[J]. *工程热物理学报*, 2004, **25**(S1): 197-199.
- [15] 程世庆,赵建立,李官鹏,等.贝壳与石灰石的微孔结构及其脱硫性能[J]. *燃烧科学与技术*, 2005, **11**(1): 24-28.
- [16] 张淑新,齐庆杰,刘建忠,等.石灰石的孔隙结构特点及对固氟反应的影响[J]. *燃料化学学报*, 2002, **30**(4): 311-315.
- [17] 王宏,张礼知,陆晓华,等. O_2/CO_2 方式下钙基吸收剂在脱硫过程中微观结构变换的研究[J]. *工程热物理学报*, 2001, **22**(1): 127-129.
- [18] 程世庆,施正伦,骆仲泐,等.贝壳与石灰石脱硫特性的实验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2003, **37**(2): 221-224.
- [19] 程军,周俊虎,刘建忠,等.电石渣动态煅烧及烧结过程的微观结构分析[J]. *化工学报*, 2003, **54**(7): 984-988.
- [20] 刘现卓,赵长遂,钱晓东,等.石灰石孔隙结构改性及其脱硫性能研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2003, **9**(3): 280-284.
- [21] Mahuli S K, Agnihotri R, Chauk S, Ghoshdastidar A, *et al.* Pore-structure optimization of calcium carbonate for enhanced sulfation[J]. *AIChE J*, 1997, **43**(9): 2323-2335.