

丙酸钙高温协同脱硫脱硝的试验研究

刘洪涛 牛胜利 韩奎华 路春美

(山东大学 能源与动力工程学院 山东 济南 250061)

摘 要:在管式炉反应器上对丙酸钙高温条件下脱硫脱硝效果进行了试验研究。试验结果表明,煤中添加丙酸钙燃烧,硫、氮析出速率明显降低, SO_2 、 NO 排放量显著减少,1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、按钙硫比为 2 的量向聊城贫煤中添加丙酸钙,单位质量煤粉 SO_2 、 NO 排放量分别减少了 64.66% 和 48.69%;脱硫脱硝效果受燃烧温度、煤的含硫量、钙硫比的影响;低温有利于脱硫,高温有利于脱硝;在相同钙硫比添加量下,煤种含硫量越高,丙酸钙脱硫脱硝效果越好;增大钙硫比可提高脱硫脱硝率,按钙硫比为 2 可以获得较为理想的脱硫脱硝率,继续添加丙酸钙,脱除效率提高不明显。

关键词:丙酸钙;脱硫;脱硝; SO_2 ; NO

中图分类号:TQ534.9;X701.3 **文献标志码:**A

Experimental study on the high-temperature capture of SO_2 and NO_x by calcium propionate

LIU Hong-tao, NIU Sheng-li, HAN Kui-hua, LU Chun-mei

(School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The desulfurization and denitrification characteristics of calcium propionate were investigated on the tube furnace reactor. The results show that velocity of SO_2 and NO release decreases for addition of calcium propionate. Efficiencies of sulfur and nitrogen reduction are 64.66% and 48.69% when calcium propionate is used in the calcium/sulfur ratio being 2, 1 000 $^{\circ}\text{C}$ combustion conditions. Furnace temperature, sulfur content, calcium/sulfur ratio are important factors as for removing SO_2 and NO . Low temperature is conducive to desulfurization while high temperature is conducive to denitrification. Either increasing coal's sulfur content or calcium/sulfur ratio can raise the desulfurization and denitrification efficiencies. Perfect efficiencies can be reached as calcium/sulfur ratio being two and augmentation degree is inapparent with more calcium propionate addition.

Key words: calcium propionate; desulfurization; denitrification; SO_2 ; NO

由于能源消耗以煤为主、发电方式以火力为主,燃煤所造成的污染(SO_x 、 NO_x 等)已经成为我国环境污染的主因^[1]。 SO_x 与 NO_x 的分别治理不仅占地面积大,系统复杂,而且设备投资与运行维护费用高,在我国烟气脱硫刚刚起步的同时,发展同时脱硫脱硝技术具有重要的现实意义和超前意义。传统的炉内喷钙脱硫及低 NO_x 燃烧技术,具有投资少、工艺简单等优点^[2],但以往的炉内高温喷钙主要侧重于对 SO_2 的脱除,普通钙基对 NO_x 基本没有脱除能力,寻找能够同

时脱硫脱硝的钙基成为发展研究炉内脱硫脱硝技术的关键。

丙酸钙(Calcium Propionate, CP)是一种有机钙盐,其分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$,丙酸钙煅烧过程析出的碳氢类还原性气体,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 具有很高的活性,能够有效地脱除 SO_x 气体,因此丙酸钙是一种很有前景的钙基吸收剂^[3-6]。本文在管式炉反应器上,以丙酸钙作为添加剂,对聊城贫煤与龙口褐煤燃烧过程中

收稿日期:2009-12-01 责任编辑:许书阁

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(20080431172);山东省自然科学基金资助项目(ZR2009FM001, ZR2009FQ016);山东省博士后创新基金资助项目(200802027);山东省科技厅科技攻关项目(2007GG20006013)

作者简介:刘洪涛(1985—),男,山东文登人,硕士研究生。E-mail: lhtlemon@qq.com。联系人:路春美(1958—),女,教授。Tel:0531-88392264, E-mail: cml@sdu.edu.cn

SO₂、NO 的生成特性进行了试验研究,以期为实际工程应用提供理论依据。

1 试验系统及方法

1.1 试验系统

试验采用管式炉反应器(图1),该反应器以硅碳管作为加热元件,炉温由铂铑-铂热电偶测量,采用

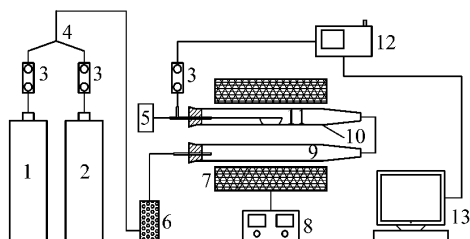


图1 管式炉反应器试验系统

Fig. 1 Schematic diagram of the tube furnace reactor

1—O₂ 储气瓶;2—N₂ 储气瓶;3—浮子流量计;4—三通阀;5—取样控制器;6—硅胶干燥管;7—硅碳管;8—热电偶和温度控制器;9—预热管;10—反应管;11—瓷舟;12—烟气分析仪;13—计算机

WZK 型温度自动调节仪进行数显控制,炉温变化范围从室温到 1 500 ℃。所需模拟气体由 N₂、O₂ 混合配置。试验时,混合气体经预热刚玉管预热引入另一根反应刚玉管。将样品均匀的平铺在瓷舟上,在炉口预热约 60 s 后送入炉内中部。试验采用 TY-2000 型多组分气体分析仪对气体成分进行分析,可同时监测 NO、NO₂、SO₂、CO₂、CO、O₂ 等多种气体成分含量,每分钟采集 36 组数据,利用计算机数据采集系统,可对数据进行在线监测并记录。

1.2 试验参数及方法

试验采用煤种为聊城贫煤(LP)与龙口褐煤(LK),其元素分析和工业分析见表1。将粒径 180~200 目的煤粉与丙酸钙按不同的配比进行混合,向混合后的样品中加入蒸馏水,置于 70 ℃ 恒温水浴中搅拌浸渍 90 min 后,在 120 ℃ 下干燥 24 h。试验中保持气流流量为 0.06 m³/h,氧浓度为 20%,称取样品质量为(70±0.1) mg,燃烧时间为 600~1 000 s,直到测得烟气中 SO₂、NO 浓度接近零。

表1 煤样元素分析及工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of coal samples

煤 种	元素分析					工业分析			
	w(C)	w(H)	w(O)	w(S)	w(N)	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}
聊城贫煤	58.51	3.08	0.64	2.30	1.06	1.51	32.90	13.26	52.33
龙口褐煤	58.70	4.23	9.78	0.75	1.00	6.23	19.31	29.21	45.25

对于获得的试验数据,按以下方法进行处理,即

$$M_S = \frac{1}{m(1-\delta)} \int_{t_0}^t C_S(t) V(t) dt$$

$$M_N = \frac{1}{m(1-\delta)} \int_{t_0}^t C_N(t) V(t) dt$$

式中 M_S 、 M_N 为单位质量煤粉燃烧生成的 SO₂ 和 NO 量,mg; m 为样品质量,mg; δ 为丙酸钙添加量,%; t_0 为试验开始时间,s; t 为试验某时刻,s; $C_S(t)$ 、 $C_N(t)$ 为 t 时刻烟气中的 SO₂、NO 浓度,mg/m³; V 为气流流量,m³/s。

定义不添加丙酸钙时单位质量煤粉燃烧生成的 SO₂ 量(NO 量)与添加丙酸钙时单位质量煤粉燃烧生成的 SO₂ 量(NO 量)之差占不添加丙酸钙时单位质量煤粉燃烧生成的 SO₂ 量(NO 量)的百分比为脱硫率 η_S (脱硝率 η_N),即

$$\eta_S = \frac{\int_{t_0}^t C_{S0}(t) V dt - \frac{1}{1-\delta} \int_{t_0}^t C_{S1}(t) V dt}{\int_{t_0}^t C_{S0}(t) V dt} \times 100\%$$

$$\eta_N = \frac{\int_{t_0}^t C_{N0}(t) V dt - \frac{1}{1-\delta} \int_{t_0}^t C_{N1}(t) V dt}{\int_{t_0}^t C_{N0}(t) V dt} \times 100\%$$

式中 η_S 、 η_N 为脱硫率、脱硝率,%; $C_{S0}(t)$ 、 $C_{N0}(t)$ 为不添加丙酸钙时 t 时刻烟气中的 SO₂、NO 浓度,mg/m³; $C_{S1}(t)$ 、 $C_{N1}(t)$ 为添加丙酸钙时 t 时刻烟气中的 SO₂、NO 浓度,mg/m³。

2 试验结果与分析

2.1 添加丙酸钙对 SO₂、NO 排放的影响

Patsias 等^[5]的 TGA 试验结果表明,丙酸钙在高温下自身将发生一系列分解反应。温度超过约 100 ℃ 时,丙酸钙受热析出外在水分和内在结晶水;温度升高至 490 ℃ 时,将发生分解反应,分解为 CaCO₃ 与碳氢类还原性物质 CH₄;温度超过 670 ℃ 时,CaCO₃ 将分解为 CaO 和 CO₂。煤中的硫以有机硫和无机硫的形式存在,高温富氧情况下会快速氧化生成 SO₂,CaO 可以将硫以 CaSO₄ 的形式固定,从而达到脱

硫的目的;煤粉燃烧温度低于 1 500 ℃ 时,产生的 NO_x 几乎全是燃料型的,丙酸钙高温分解产生的 CH_i 会通过以下反应还原 $\text{NO}^{[7]}$:



Lissianski 等^[8-9]研究发现,在燃烧及再燃过程中注入钠、钾、钙类碱金属化合物可以提高脱硝效率。丙酸钙分解产生的 CaO 不仅可以与 SO_2 反应对其加以固定,而且可以通过链式反应消耗自由基(H 、 OH 、 O),减少了其与 CH_i 反应的机会,可以使更多的 CH_i 参与还原 NO 的反应,起到了催化还原 NO 的效果。

按钙硫比为 2 的量向聊城贫煤中添加丙酸钙,将样品置于 1 000 ℃ 的环境下燃烧,试验获得的添加丙

酸钙前后 SO_2 、 NO 瞬时排放浓度 C_s 、 C_N 以及单位质量煤粉 SO_2 、 NO 的累积排放量 M_s 、 M_N 与燃烧时间 t 之间的关系如图 2 所示。添加丙酸钙对减少 SO_2 、 NO 排放效果显著,试验中, SO_2 、 NO 的瞬时排放浓度峰值及总排量均大幅减小。未添加丙酸钙时,聊城贫煤燃烧时 SO_2 、 NO 瞬时排放浓度峰值达 4 384、431 mg/m^3 ;添加丙酸钙后 SO_2 、 NO 瞬时排放浓度峰值仅为 507、252 mg/m^3 ;单位质量的聊城贫煤燃烧产生的 SO_2 、 NO 量分别由 40.96、14.83 μg 降到 14.47、7.61 μg ,脱硫率达 64.66%,脱硝率达 48.69%。

由 M 与 t 的关系曲线斜率大小可见,添加丙酸钙不仅可以减少 SO_2 、 NO 的排放量,同时 SO_2 、 NO 的生成速率也变慢了。

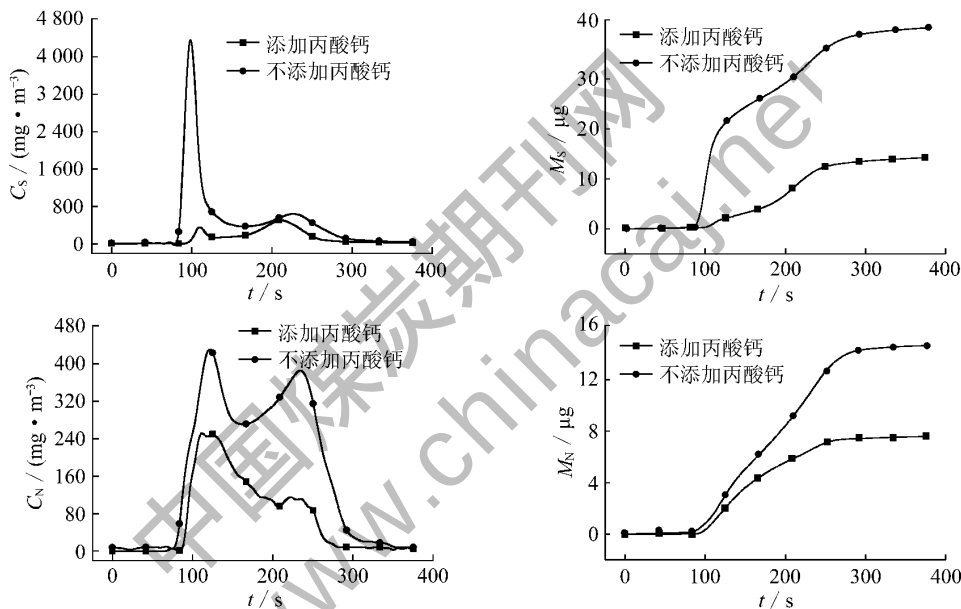


图2 添加丙酸钙前、后 SO_2 和 NO 排放曲线

Fig. 2 SO_2 、 NO emission curves before and after added calcium propionate

2.2 温度对丙酸钙脱硫脱硝效果的影响

温度是影响丙酸钙脱硫脱硝效果的重要因素,温度较低时,丙酸钙煅烧分解不完全,生成 CH_i 的速率较小,影响了脱硝反应的进行;温度较高时,钙基的比表面积发生高温烧结而活性下降,脱硫率急剧下降,而当温度大于 1 175 ℃ 后,部分脱硫产物 CaSO_4 开始分解,将进一步降低脱硫效果^[10]。

按钙硫比为 2 的量向聊城贫煤和龙口褐煤中添加丙酸钙,并置于 700 ~ 1 300 ℃ 的环境下燃烧,获得的脱硫率与温度的关系如图 3(a) 所示。700 ℃ 时,添加丙酸钙可以获得较高的脱硫率,试验中丙酸钙对聊城贫煤和龙口褐煤的脱硫率分别高达 93.52% 和 87.23%。随温度的升高,钙基脱硫效果急剧下降,1 300 ℃ 时,丙酸钙对聊城贫煤和龙口褐煤的脱硫率

仅为 14.19% 和 9.83%,低温有利于脱硫。按 9.5% 的质量添加比例向 2 种煤中添加丙酸钙,并在 700 ~ 1 300 ℃ 的环境下燃烧,获得的脱硝率与温度的关系如图 3(b) 所示。低温时,燃料 N 的氧化过程大大超过 CH_i 还原 NO 的过程,丙酸钙煅烧分解生成 CaO 的程度较低,钙基对脱硝反应的催化作用也较弱,导致反应脱硝率很低。随温度的升高,丙酸钙分解产生更多分子量更小的碳氢粒子参与还原 NO 的反应,且钙基对脱硝过程的催化作用有所增强,脱硝率不断提高,1 300 ℃ 时,丙酸钙对聊城贫煤和龙口褐煤的脱硝率可达 69.79% 和 46.21%,高温有利于脱硝。

2.3 煤种对丙酸钙脱硫脱硝效果的影响

由图 3 可以看出,丙酸钙对不同煤的脱硫脱硝效果不同,其对聊城贫煤的脱硫脱硝效果明显优于对龙

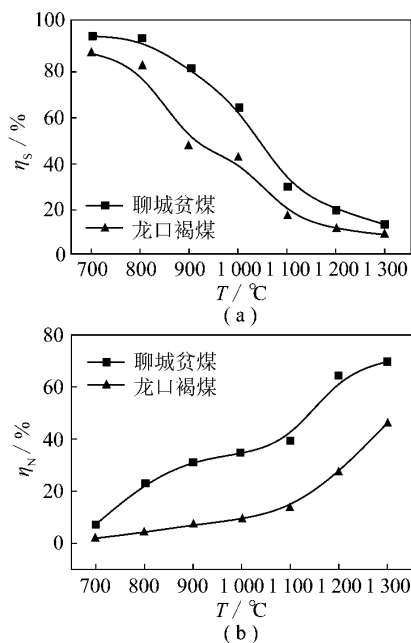


图3 温度对脱硫率和脱硝率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the desulfurization efficiency and the denitrification efficiency

口褐煤的效果。丙酸钙对不同煤种脱硫效果的差异可以从气-固反应机理的角度解释,聊城贫煤硫分较龙口褐煤高,燃烧时析出的 SO_2 浓度高, SO_2 向 CaO 表面扩散快,脱硫反应的速度和程度提高;另外,煤种硫分越高,按相同钙硫比添加的丙酸钙越多,相应的钙基颗粒数目越多, SO_2 与 CaO 接触的机会增多,脱硫效率相应提高^[10]。丙酸钙对不同煤种脱硝效果的差异可以从 SO_2 对燃料型 NO 生成的影响角度解释。Hampartsoumian等^[11-12]的研究表明,在贫燃料区, S 的加入减少了煤燃烧时 NO 的析出量。 SO_2 对 NO 生成的抑制作用可以归结为 SO_2 催化整合了自由基($\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$)^[13],降低了自由基的浓度,减少了其与碳氢粒子反应的机会,从而增加了 NO 被还原的机会。聊城贫煤硫分高,燃烧时析出 SO_2 浓度高,对丙酸钙脱硝效果的影响也较明显。因此,在相同钙硫比添加量下,煤种含硫量越高,丙酸钙脱硫效果越好;添加等量的丙酸钙,煤种含硫量越高,丙酸钙脱硝效果越好。

2.4 钙硫比对丙酸钙脱硫脱硝效果的影响

在900~1100 $^{\circ}\text{C}$ 燃烧条件下,按钙硫比1~3的添加量向聊城贫煤中添加丙酸钙,试验获得的脱硫率、脱硝率与钙硫比的关系如图4所示。随钙硫比的增加,脱硫脱硝率不断提高。1000 $^{\circ}\text{C}$ 、钙硫比为1时,丙酸钙的脱硫率、脱硝率分别为26.91%、34.20%,钙硫比增加到3时,脱硫率、脱硝率分别62.44%、52.80%。钙硫比增大到一定值后,继续增大钙硫比,脱硫脱硝率虽然有所提高,但是增幅较小。

最佳添加量需兼顾脱硫脱硝率与经济性两方面,过多的添加丙酸钙不仅会增加成本,而且会影响煤粉燃烧,本试验中选择钙硫比为2的添加量是合适的。

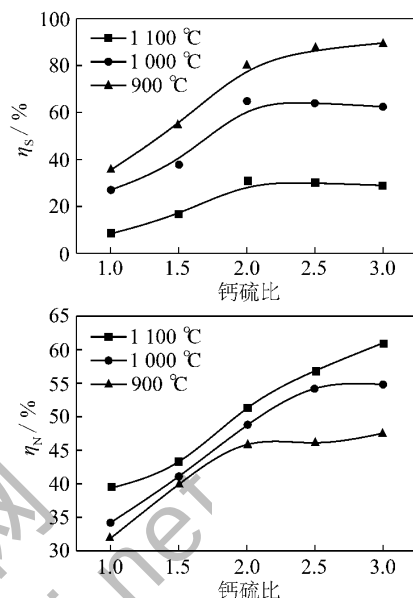


图4 钙硫比对脱硫率和脱硝率的影响

Fig. 4 Effect of calcium/sulfur ratio on the desulfurization efficiency and the denitrification efficiency

3 结 论

(1) 煤中添加丙酸钙后,硫、氮析出速率明显降低, SO_2 、 NO 排放量显著减少。1000 $^{\circ}\text{C}$ 、按钙硫比为2的量向聊城贫煤中添加丙酸钙,单位质量煤粉的 SO_2 、 NO 排放量分别减少了64.66%和48.69%。丙酸钙高温分解产生 CH_4 与 CaO , CaO 可以与 SO_2 反应以 CaSO_4 的形式将其固定, CH_4 可以与 NO 反应将其还原为 N_2 , CaO 可以对脱硝过程起到催化还原的作用。

(2) 丙酸钙高温脱硫脱硝效果受燃烧温度、煤的含硫量、钙硫比的影响。低温有利于脱硫,高温有利于脱硝。在相同钙硫比添加量下,煤种含硫量越高,丙酸钙脱硫脱硝效果越好。增大钙硫比可提高脱硫脱硝率,按钙硫比为2可以获得较为理想的脱硫脱硝率,继续添加丙酸钙,脱除效率提高不明显。

参考文献:

- [1] 杨冬,徐鸿,路春美,等.不同煤种在热解过程中氮的释放特性试验[J].煤炭学报,2007,32(1):77-80.
Yang Dong, Xu Hong, Lu Chunmei, et al. Experimental of the nitrogen releasing characteristics during pyrogeneration of different coal [J]. Journal of China Coal Society 2007, 32(1): 77-80.
- [2] 毛健雄,毛健全,赵树民.煤的清洁燃烧[M].北京:科学出版社,1998:132-298.

- Mao Jianxiong ,Mao Jianquan ,Zhao Shumin. Clean combustion of coal [M]. Beijing :Science Press ,1998 :132 -298.
- [3] Nimmo W ,Patsias A A ,Hall W J ,et al. Characterization of a process for the in furnace reduction of NO_x , SO_2 and HCl by carboxylic salts of calcium [J]. Ind. Eng. Chem. Res. ,2005 ,44 (12) :4 484 -4 494.
- [4] Nimmo W ,Patsias A A ,Hampartsoumian E ,et al. Simultaneous reduction of NO_x and SO_2 emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate [J]. Fuel 2004 83 (2) :149 -155.
- [5] Nimmo W ,Patsias A A ,Hampartsoumian E ,et al. Calcium magnesium acetate and urea advanced reburning for NO control with simultaneous SO_2 reduction [J]. Fuel 2004 83 (9) :1 143 -1 150.
- [6] 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) :1 864 -1 873.
- [7] 杨卫娟 ,周俊虎 ,杨 亮 等. 醋酸镁在 NO 生成过程中的还原作用机理 [J]. 浙江大学学报 (工学版) 2007 41 (2) :342 -346.
Yang Weijuan ,Zhou Junhu ,Yang Liang ,et al. Reduction mechanism of magnesium acetate in NO production process [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science) 2007 41 (2) :342 -346.
- [8] Lissianski Vitali V ,Zamansky Vladimir M ,Maly Peter M. Effect of metal-containing additives on NO_x reduction in combustion and re-burning [J]. Combustion and Flame 2001 ,125 (3) :1 118 -1 127.
- [9] Zamansky V M ,Lissianski V V ,Maly P M ,et al. Reactions of sodium species in the promoted SNCR process [J]. Combustion and Flame , 1999 ,117 (4) :821 -831.
- [10] 肖海平 ,周俊虎 ,刘建忠 等. 有机钙高温脱硫特性 [J]. 环境科学 2007 28 (8) :1 861 -1 865.
Xiao Haiping ,Zhou Junhu ,Liu Jianzhong ,et al. Desulfurization characteristic of organic calcium at high temperature [J]. Environmental Science 2007 28 (8) :1 861 -1 865.
- [11] Hampartsoumian E ,Nimmo W. An experimental investigation of sulphur-nitrogen interactions in turbulent spray flames [J]. Combust. Sci. Technol. ,1995 ,110 (11) :487 -504.
- [12] Hampartsoumian E ,Nimmo W ,Gibbs B M. Nitrogen sulphur interactions in coal flames [J]. Fuel 2001 80 (7) :887 -897.
- [13] 肖海平 ,周俊虎 ,刘建忠 等. SO_2 对燃料型 NO 生成的影响机理 [J]. 中国电机工程学报 2008 28 (11) :36 -40.
Xiao Haiping ,Zhou Junhu ,Liu Jianzhong ,et al. Effect mechanism of SO_2 on fuel-NO's formation [J]. Proceedings of the CSEE , 2008 28 (11) :36 -40.

合同能源管理破茧 4 000 亿节能容量待挖

一项旨在加快和促进节能服务产业发展的扶持政策日前提到国家层面。一旦相关政策出台,作为六大战略性新兴产业之一的节能环保产业将迎来重大发展机遇。

国务院总理温家宝 2010-03-17 主持召开国务院常务会议,研究了加快推行合同能源管理促进节能服务产业发展的政策措施。会议指出,要积极推行由专业节能服务公司与企业、公共机构等用能单位签订能源管理合同,提供节能设计、改造和运行管理等服务的新机制。加强政策扶持和引导,运用市场手段促进节能新技术、新产品的推广应用,不断提高能源利用效率,建设资源节约型社会。

合同能源管理(简称 EMC),即专业节能技术服务公司接受客户(节能业主企业)委托,通过与客户签订能源服务合同,为客户提供节能改善的设备、技术、资金等一条龙服务,并通过为客户节约下来的能源成本来获得项目收益。

数据显示,我国目前的能源利用效率比国际先进水平低 10%。从单位产品能耗看,8 个高能耗行业的主要产品单位能耗平均比国际先进水平高 40%。我国的节能服务市场前景可观。申银万国分析师王轶认为,2010 年节能服务产业产值有望达到 800 亿元,增速保持 30%~40%,未来行业市场容量高达 4 000 亿元。

近年来,合同能源管理在煤炭行业也崭露头角。山西焦煤霍州煤电集团引入国际先进的合同能源管理模式,重点实施了矿区节电节能改造、绿色开采工程,发展热电联供,走上以节能减排为重点、技术进步为依托、发展循环经济为主线的新型发展之路。2009-11-17,全国煤炭系统首个 EMC 项目落户河南中平能化集团。这是该集团与施耐德电气(中国)投资公司、晋商国际融资租赁公司三方合作,在新型市场化节能机制方面进行的一次有益尝试。

作为六大战略性新兴产业之一,节能环保产业有着光明的发展前景。作为一种促进节能的成套服务机制,相信合同能源管理将在煤炭行业乃至全社会快速推行。