

文章编号:0253-9993(2012)11-1915-05

木醋调质石灰石固硫性能的动力学研究

刘洪涛,韩奎华,李 辉,刘梦琪,路春美

(山东大学 能源与动力工程学院,山东 济南 250061)

摘 要:采用木醋废液对石灰石进行调质改性,利用热分析法研究石灰石及木醋调质石灰石固硫反应过程,并采用等效粒子模型对固硫反应过程进行表征。研究表明,在整个温度区间内(850~1 000 ℃),木醋调质均能显著提升石灰石的固硫性能。木醋调质石灰石的主要成分为水合醋酸钙,其热解过程呈现多阶段性,热解产物疏松多孔,具有较大的比表面积,这是调质后石灰石固硫性能发生显著提升的主因。动力学计算结果显示,采用木醋调质石灰石对固硫反应的表面反应速率常数 k 影响不大,但却能显著提高有效扩散系数 D_s ,表明调质对固硫反应表面化学反应控制阶段的影响不明显,一旦反应处于扩散控制阶段时,调质对固硫反应的促进作用表现极为显著。

关键词:木醋液;调质;固硫;动力学;有机钙

中图分类号:TQ534,X701.3 **文献标志码:**A

Kinetic study on desulfurization of limestone modified by wood vinegar

LIU Hong-tao, HAN Kui-hua, LI Hui, LIU Meng-qi, LU Chun-mei

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

Abstract: The sulfation reaction process and kinetics of limestone modified by wood vinegar, a kind of waste liquid, were analyzed by thermogravimetric analysis method and grain reaction model. The results show that the desulfurization performance of limestone can be effectively improved after being modified by wood vinegar in the whole temperature range (850–1 000 ℃). The phase composition analysis measured by XRD of limestone modified by wood vinegar shows that the major composition in the sample is hydration calcium acetate. The thermal decomposition of modified limestone shows the characteristic of multi-stage. The structure of thermal decomposition product of modified limestone, measured by scanning electron microscope and nitrogen adsorption method, is much looser than that of original limestone, which is conducive to the sulfation reaction. The rate constant of the surface reaction (k) of modified limestone is slightly smaller than original limestone's, but there is huge gap between the effective diffusivity of reactant in the product layer (D_s) of these two samples. The enhancement of sulfation is more pronounced once the product layer has been formed and consequently the promoting effect becomes greater once the sulfation reaction becomes diffusion controlled.

Key words: wood vinegar; modify; desulfurization; kinetic; organic calcium

循环流化床燃烧技术具有燃料适应性广、燃烧效率高、污染物排放低、负荷调节范围大、调节速度快等优点,是近几十年来在国内外得以迅速发展和商业推广的一种应用于中小发电机组的燃烧技术^[1]。一般

认为,流化床锅炉利用石灰石进行燃烧脱硫的最佳温度是 900 ℃,而我国的流化床锅炉由于大多燃用低质燃料,为维持锅炉负荷,提高燃烧效率,设计和运行床温普遍较高,一般在 920~950 ℃,甚至更高^[2-3]。炉

收稿日期:2011-10-13 责任编辑:张晓宁

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2009FQ016);山东大学自主创新基金资助项目(2010TS020);山东大学研究生自主创新基金资助项目(yzc11058)

作者简介:刘洪涛(1985—),男,山东文登人,博士研究生。E-mail:lhtlemon@qq.com。通讯作者:路春美(1958—),女,山东淄博人,教授,博士生导师。Tel:0531-88392264, E-mail:cml@sdu.edu.cn

内高温环境下石灰石易快速烧结,比表面积严重下降,固硫效果变差,这将导致石灰石耗量大、利用率低、加剧受热面磨损等问题。为提高预混燃烧、喷钙脱硫效率和固硫剂利用率,前人在寻找新型钙基固硫剂及对石灰石/石灰改性固硫方面都进行了大量的探索和研究^[4-12],在众多研究中,有机钙因具备多种污染物综合脱除的能力而逐渐引起学者们的注意。

研究发现,甲酸钙、醋酸钙、醋酸钙镁、丙酸钙等有机钙高温热解过程中,伴随着大量有机气体的析出,因而其热解产物 CaO 孔隙结构丰富,比表面积远大于普通石灰石,固硫性能也远高于普通石灰石^[4-12]。但现有研究均采用分析纯级有机钙,相对于无机钙(主要为碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙),有机钙高昂的造价限制了其工业化应用,即便是采用醋酸/丙酸调质石灰石/白云石/Ca(OH)₂ 替代分析纯级有机钙,醋酸/丙酸调质法经济代价高的问题仍然存在。

木醋液是木材或木材加工废弃物、采伐剩余物以及森林抚育采伐获得的枝桠和枝条等炭材在干馏设备中干馏生产木炭,导出的蒸汽气体混合物经冷凝分离后得到的一种红褐色液体副产品^[13]。研究认为木醋液是一种以水和有机酸为主,同时含有少量醇类、

酮类、醛类、酚类和酯类成分的复杂混合物^[14]。若能将木醋废液替代醋酸/丙酸溶液调质天然石灰石制备有机钙固硫剂,则既能有效利用废液中的有机酸成分,又能有效解决有机钙工业化应用中经济代价高的问题,这将是一种极具前景的新型工艺。

本文采用廉价木醋废液调质处理石灰石,并在流化床锅炉温度条件下,对调质产物的固硫性能进行动力学研究,以期采用木醋废液调质石灰石制得廉价有机钙,并应用于燃煤电厂 SO₂ 脱除提供理论参考。

1 实验材料及方法

实验所用石灰石为济南地区盘龙山石灰石,其成分见表1。石灰石经研磨、筛分,取粒径小于 74 μm 作实验物料。所用木醋液为果木木醋液,带有烟焦味且呈黑褐色,经测定得到废液 pH 值为 3.5,废液中有机酸(以醋酸计)含量为 5.98%。木醋调质石灰石的制备过程如下:称取 20 g 石灰石与 400 mL 的木醋废液在恒温磁力搅拌器上进行调质反应,调质温度为 60 ℃,调质处理 4 h 后,过滤除去不溶物,并将所得深褐色滤液在 105 ℃ 干燥箱中干燥 24 h。将干燥后的样品再次破碎筛分至初始粒径,装于干燥玻璃瓶中备用。

表 1 石灰石成分分析

Table 1 Composition analysis of limestone

$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	损失	合计
51.18	2.67	2.52	0.62	0.37	0.27	0.07	41.79	99.49

固硫实验在瑞士 Mettler Toledo 公司所产 TGA/SDTA851° 型热重分析仪上进行,固硫温度为 850 ~ 1 000 ℃。硫化反应样品由马弗炉 900 ℃ 煅烧 10 min 所得,从烧失量来看,样品已煅烧完全。实验中称取(3±0.1) mg 样品,在 N₂ 气氛中以 30 ℃/min 的升温速率由 30 ℃ 升至设定温度后,将实验气氛由 N₂ 气氛切换至模拟烟气气氛(各组分体积分数分别为 SO₂ 3 000×10⁻⁶, CO₂ 15%, O₂ 5%, N₂ 平衡),并保持恒温 1 h。为排除气膜扩散的影响,实验中保持气流量为 100 mL/min。样品固硫过程中钙转化率为

$$X = \frac{M(\text{CaO}) \Delta m}{m_0 W(\text{CaO}) [M(\text{CaSO}_4) - M(\text{CaO})]} \times 100\%$$

(1)

式中, X 为钙转化率,% ; m_0 为样品初始质量,mg ; $W(\text{CaO})$ 为样品中 CaO 的质量分数 ; Δm 为固硫反应后样品的增重,mg ; $M(\text{CaO})$, $M(\text{CaSO}_4)$ 分别为 CaO 和 CaSO₄ 的摩尔质量,g/mol。

此外,分别采用日本理学 Rigaku D/Max-III 型 X 射线衍射仪(XRD)、日本 JEOL JSM-7600F 型扫描电子显微镜(SEM)以及美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型自动吸附仪(N₂ 吸附)对样品的晶相结构、煅烧产物的微观形貌及孔隙结构进行测试分析。

2 结果与分析

2.1 调质对石灰石固硫性能的影响

石灰石及木醋调质石灰石在不同温度下进行固硫反应,其钙转化率 X 与反应时间 t 之间的关系曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着反应时间 t 的延长,钙转化率 X 也不断增大。在整个温度区间内(850 ~ 1 000 ℃),采用木醋调质后的石灰石,均表现出比未调质石灰石更高的钙转化率。高温条件下,木醋调质石灰石依然表现出较石灰石更好的固硫性能,以 1 000 ℃ 时为例,反应 1 h 后,石灰石的钙转化率为 63.23%,而木醋调质石灰石的钙转化率为 89.29%。实验结果表明,采用木醋调质石灰石可以

显著提升石灰石的固硫性能,这一结果对改善循环流化床锅炉的设计和运行是有利的。

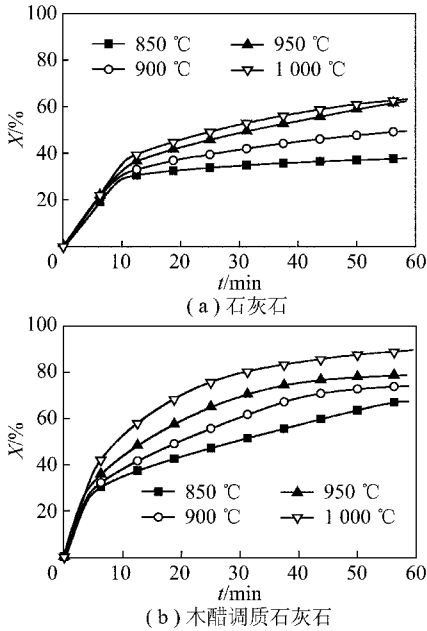


图 1 石灰石及木醋调质石灰石硫化反应过程

Fig. 1 Sulfation process of limestone and modified limestone

2.2 固硫反应动力学分析

采用等效粒子模型对固硫过程进行模拟^[3,15-16], 可以认为:钙基固硫剂颗粒由很多实心小粒子组成, 气体通过颗粒空隙扩散至粒子表面进行反应, 气固反应是在产物与反应物之间的界面上进行的, 且产物层的厚度随着时间的延长而增加。在反应初期, 粒子表面的产物层厚度较薄, 气体扩散穿过产物层的阻力较小, 总反应中化学反应速率为决速步骤, 反应处于表面化学反应控制阶段; 随着反应的进行, 粒子表面的产物层厚度不断增厚, 气体扩散穿过产物层的阻力增大, 扩散成为决速步骤, 此时反应处于扩散控制阶段。模型可表达为

表面化学反应控制阶段:

$$t = A_1 + AG_{fp}(X) \quad (2)$$

产物层扩散控制阶段:

$$t = B_1 + BP_{fp}(X) \quad (3)$$

其中

$$A = \frac{c_{s0}R_p}{bkc_{A0}} \quad (4)$$

$$G_{fp}(X) = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

$$B = \frac{c_{s0}R_p^2}{6bD_s c_{A0}} \quad (6)$$

$$P_{fp}(X) = 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \quad (7)$$

式中, A_1, B_1 为时间校正因子, s; $G_{fp}(X), P_{fp}(X)$ 为表面化学反应控制阶段、扩散反应控制阶段转化率的对

应函数; c_{s0} 为固硫剂中 CaO 的质量分数, %; R_p 为颗粒半径, cm; b 为反应计量系数; c_{A0} 为 SO_2 浓度, mol/mL; k, D_s 分别为表面反应速率常数和有效扩散系数, 用 Arrhenius 方程表示为

$$k = k_0 \exp(-E_a/R_g T) \quad (8)$$

$$D_s = D_0 \exp(-E_p/R_g T) \quad (9)$$

式中, k_0 为与 k 对应的指前因子, cm/s; E_a 为表面化学反应活化能, kJ/mol; R_g 为理想气体常数, 8.314 J/(mol/K); T 为反应温度, K; D_0 为与 D_s 对应的指前因子, cm^2/s ; E_p 为扩散反应活化能, kJ/mol。

对式(4)两边取对数得

$$\ln k = \ln(1/A) + \ln(R_p c_{s0}/bc_{A0}) \quad (10)$$

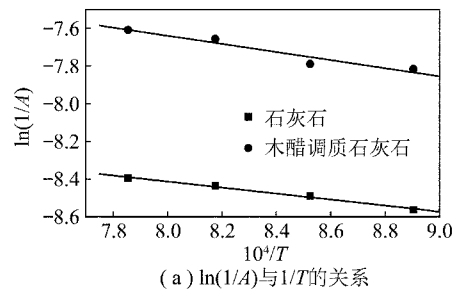
将式(8)代入式(10)得

$$\ln(1/A) = -E_a/RT + \ln k_0 - \ln(R_p c_{s0}/bc_{A0}) \quad (11)$$

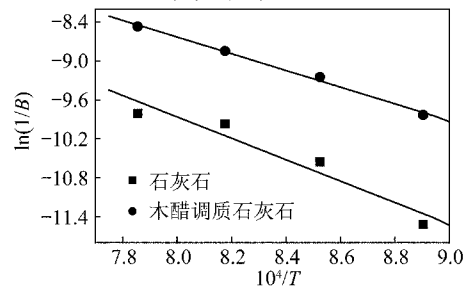
同理, 通过对式(6)两边取对数, 代入式(9)得

$$\ln(1/B) = -E_p/RT + \ln D_0 - \ln(R_p^2 c_{s0}/6bc_{A0}) \quad (12)$$

由式(11), (12)可知, $\ln(1/A) - 1/T$ 及 $\ln(1/B) - 1/T$ 呈线性关系。对 $\ln(1/A) - 1/T$ 及 $\ln(1/B) - 1/T$ 关系按照最小二乘法进行线性拟合(图 2, 拟合常数 $R_1 > 0.964 37, R_2 > 0.964 73$), 由拟合直线的斜率和截距即可得到表面化学反应活化能 E_a 、指前因子 k_0 及扩散反应活化能 E_p 、指前因子 D_0 , 计算结果见表 2。



(a) $\ln(1/A)$ 与 $1/T$ 的关系



(b) $\ln(1/B)$ 与 $1/T$ 的关系

图 2 石灰石及木醋调质石灰石硫化反应 $\ln(1/A) - 1/T$ 及 $\ln(1/B) - 1/T$ 关系拟合

Fig. 2 $\ln(1/A) - 1/T$ and $\ln(1/B) - 1/T$ curves of different desulfurization reaction

表2 硫化反应不同控制区的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of desulfurization reaction in different control regions

样品	$E_a /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$k_0 /$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	$E_p /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$D_0 /$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
石灰石	13.26	0.55	137.16	11.90
木醋调质石灰石	17.89	0.74	106.99	6.25

比较表2中的数据可以发现,木醋调质石灰石在固硫化学反应控制阶段活化能 E_a 值相较于石灰石的要大,但指前因子 k_0 也较大;在反应的后期,即产物层扩散控制阶段,木醋调质石灰石的 E_p 和 D_0 则均小于石灰石。该耦合现象表明,单独采用 E_a 和 E_p 来评定固硫剂的反应活性不够全面,应计算各温度下具体的 k 和 D_s 值,才能较准确地反映样品的固硫性能。按式(8),(9)分别计算出不同温度下表面反应速率常数 k 和有效扩散系数 D_s ,列于表3中。

表3 不同反应温度时的 k 和 D_s Table 3 Kinetic parameters of k and D_s at different temperatures

样品	T/K	$k/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$D_s/(10^6 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
石灰石	1 123	13.2	4.96
	1 173	14.0	9.28
	1 223	14.8	16.49
	1 273	15.6	28.01
木醋调质石灰石	1 123	10.8	65.93
	1 173	11.8	107.45
	1 223	12.7	168.27
	1 273	13.6	254.39

对比表3中的数据可以发现,木醋调质石灰石虽然在固硫反应初期表面化学反应控制阶段的反应速率常数 k 比石灰石的略有减小,但其扩散控制阶段的扩散系数 D_s 均为石灰石的10倍左右。计算结果表明,木醋调质对石灰石固硫反应表面化学反应控制阶段的影响不明显,一旦产物层形成,即反应处于扩散控制阶段时,木醋调质对石灰石固硫反应的促进作用表现极为显著。

2.3 固硫剂的特性分析

为进一步探究木醋调质后石灰石固硫性能显著提升的机理,对调质石灰石进行XRD分析,如图3所示。结果表明,石灰石经木醋调质后,成分发生了很大变化,主要产物为水合醋酸钙,即调质过程中,木醋中含量较大且活性较高的醋酸与碳酸钙发生反应,形

成了水合醋酸钙,这也证明采用廉价木醋废液调质石灰石制取有机钙固硫剂的思路是可行的。

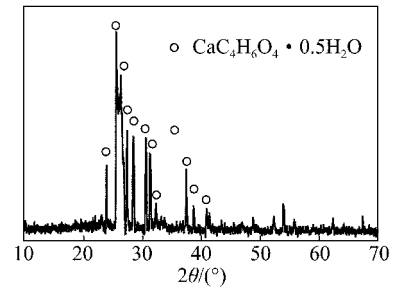


图3 木醋调质石灰石样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD spectra of limestone modified by wood vinegar

在TGA上对石灰石及木醋调质石灰石样品的热解特性作进一步分析,热解气氛为体积比为20:80的 O_2 和 N_2 混合气,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由图4可见,木醋调质石灰石与石灰石的热解过程显著不同,区别于石灰石单一的热解 CO_2 析出阶段,木醋调质石灰石在整个升温过程中,均伴随着气体物质的析出,整体来看,未调质石灰石的热解过程表现为1个阶段,木醋调质石灰石的热解过程表现为3个阶段,分析认为这主要是由其成分醋酸钙高温热解呈现多阶段性的特性导致的^[7-8]。

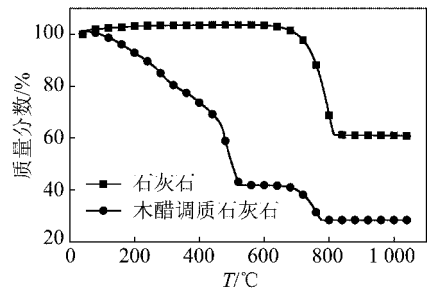


图4 石灰石及木醋调质石灰石热解TG曲线

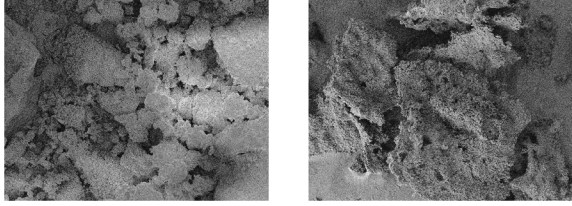
Fig. 4 TG curves for the thermal decomposition of different samples

由于在整个热解过程中,木醋调质石灰石样品不断有气体的析出,其热解产物相应的也更为疏松,如图5所示。进一步对样品孔隙结构进行 N_2 吸附分析,所得孔结构参数列于表4。图5及表4测试结果表明,木醋调质石灰石热解产物具有比石灰石热解产物更为丰富的孔隙结构,其孔径较石灰石热解产物小,但比表面积却大很多,这也是采用木醋调质后石灰石固硫性能发生显著提升的主因。

3 结 论

(1)采用木醋调质石灰石可以显著提升石灰石的固硫性能,高温条件下木醋调质石灰石依然表现出较高的固硫钙转化率,1 000 $^\circ\text{C}$ 时木醋调质石灰石固

硫 1 h 后钙转化率达 89.29%。



(a) 石灰石热解产物 (b) 木醋调质石灰石热解产物

图 5 石灰石及木醋调质石灰石热解样品的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of different samples after thermal decomposition

表 4 热解后样品孔隙结构 N_2 吸附分析结果

Table 4 Nitrogen adsorption analysis of different samples after thermal decomposition

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/ ($10^{-10} m$)
石灰石	1.34	0.017 0	511
木醋调质石灰石	5.34	0.014 6	110

(2) 动力学计算结果显示,采用木醋调质石灰石对固硫反应的表面反应速率常数 k 影响不大,但却能显著提高有效扩散系数 D_s ,表明调质对固硫反应表面化学反应控制阶段的影响不明显,一旦反应处于扩散控制阶段时,调质对固硫反应的促进作用表现极为显著。

(3) 木醋调质石灰石的主要成分为水合醋酸钙,其热解过程呈现多阶段性,热解产物疏松多孔,具有较大的比表面积,这是调质后石灰石固硫性能发生显著提升的主因。

参考文献:

- [1] 路春美,程世庆,王永征,等.循环流化床锅炉设备与运行[M].北京:中国电力出版社,2008:5-8.
Lu Chunmei, Cheng Shiqing, Wang Yongzheng, et al. Equipment and operation of circulating fluidized bed boiler [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2008, 5-8.
- [2] 韩奎华,赵建立,郑斌,等.碱性废渣用于煤燃烧固硫的性能与改进[J].煤炭学报,2009,34(12):1697-1702.
Han Kuihua, Zhao Jianli, Zheng Bin, et al. Sulfur retention performance and modification of alkaline wastes used in coal combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(12): 1697-1702.
- [3] 赵改菊,路春美,田园,等.氧化铝厂赤泥剂的固硫反应动力学特性研究[J].煤炭转化,2007,30(3):53-57.
Zhao Gaiju, Lu Chunmei, Tian Yuan, et al. Desulfurization reaction mechanism and kinetics characteristic of alumina production drainage red mud used for coal desulfurization agents [J]. Coal Conversion, 2007, 30(3): 53-57.
- [4] Nimmo W, Patsias A A, Hampartsoumian E, et al. Simultaneous reduction of NO and SO₂ emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate [J]. Fuel, 2004, 83(2): 149-155.
- [5] Nimmo W, Patsias A A, Hall W J, et al. Characterization of a process for the in-furnace of NO_x, SO₂ and HCl by carboxylic salts of calcium [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(12): 4484-4494.
- [6] Nimmo W, Patsias A A, Hampartsoumian E, et al. Calcium magnesium acetate and urea advanced reburning for NO control with simultaneous SO₂ reduction [J]. Fuel, 2004, 83(9): 1143-1150.
- [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] 刘洪涛,韩奎华,路春美.基于无模式法推断木醋调质石灰石热解动力学参数[J].中国电机工程学报,2012,32(26):31-36.
Liu Hongtao, Han Kuihua, Lu Chunmei. Inference of the thermal decomposition parameters of limestone modified by wood vinegar based on model-free method [J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(26): 31-36.
- [9] 刘洪涛,牛胜利,韩奎华,等.丙酸钙高温协同脱硫脱硝的试验研究[J].煤炭学报,2010,35(5):835-839.
Liu Hongtao, Niu Shengli, Han Kuihua, et al. Experimental study on the high-temperature capture of SO₂ and NO_x by calcium propionate [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(5): 835-839.
- [10] 牛胜利,韩奎华,路春美,等.丙酸钙再燃的脱硝性能[J].煤炭学报,2011,36(6):1016-1021.
Niu Shengli, Han Kuihua, Lu Chunmei, et al. Nitric oxide reduction through calcium propionate reburning [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(6): 1016-1021.
- [11] Niu S L, Han K H, Lu C M. Release of sulphur dioxide and nitric oxide and characteristic of coal combustion under the effect of calcium based organic compounds [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 255-261.
- [12] Niu S L, Han K H, Lu C M, et al. Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate [J]. Applied Energy, 2010, 87(7): 2237-2242.
- [13] 王海英,杨国亭,周丹.木醋液研究现状及其综合利用[J].东北林业大学学报,2004,32(5):55-57.
Wang Haiying, Yang Guoting, Zhou Dan. Research situation and comprehensive utilization of wood vinegar [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2004, 32(5): 55-57.
- [14] Yatagai M, Nishimoto M, Hori K, et al. Termiticidal activity of wood vinegar, its components and their homologues [J]. Journal of Wood Science, 2002, 48(4): 338-342.
- [15] 郭峰,武增华,崔爱莉,等.复合钙硅固硫剂的固硫反应动力学研究[J].高等学校化学学报,2003,24(1):100-104.
Guo Feng, Wu Zenghua, Cui Aili, et al. Desulfurization and kinetic studies on CaCO₃-SiO₂ complex desulfurization reagent [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(1): 100-104.
- [16] Han K H, Lu C M, Cheng S Q, et al. Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics [J]. Fuel, 2005, 84(14-15): 1933-1939.