

石灰石静态煅烧特性的研究*

(华中理工大学) 郑 瑛** 史学锋 周英彪 郑楚光

[摘要] 在实验室 ASAP2000比表面积测定仪上,研究了两种石灰石煅烧后得到的 CaO的微观结构特性,讨论了煅烧时间、煅烧温度和石灰石粒径对 CaO比表面积、平均孔径的影响。

关键词 石灰石 煅烧 孔隙特性

中图分类号 O643.21

1 前言

酸雨对人类活动造成了巨大损失,其危害越来越被人们所认识。因此,在“1990~1995年联合国系统中期环境方案”中,酸雨被列为“最重大攸关的问题”之一。形成酸雨的主要物质之一是 SO_x (SO_2 和 SO_3 的总称),而它们大多是燃烧化石燃料形成的,因此,如何有效地治理由化石燃料燃烧形成的 SO_x 的污染成为人们严重关切的课题^[1]。

采用石灰石脱除 SO_x 是一种廉价、简便的方法。直接将石灰石粉喷入锅炉炉膛的上部区域,在高温下,石灰石中的 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 等物质迅速分解,形成多孔结构的氧化物,具有很大的反应表面积,从而与 SO_x 反应生成硫酸钙,达到脱除 SO_x 的目的。在 CaO 与 SO_x 的反应过程中, CaO 的比表面积、孔隙率、孔径分布对 SO_x 在 CaO 孔隙间的扩散起着重要作用,从而直接影响到 CaO 捕捉 SO_x 的能力^[2-6]。所以研究石灰石煅烧后生成的 CaO 的孔隙结构特性具有比较重要的意义。

本文选用两种产地不同的石灰石,对其在空气中的煅烧特性进行了研究,得到了煅烧后生成的 CaO 的 BET比表面积、平均孔径与煅烧温度、煅烧时间和石灰石粒径的变化关系。

2 实验方法和设备

将苏家墩、白山两种石灰石筛分成三个粒径范围: $< 0.1\text{ mm}$ 、 $0.1\sim 0.14\text{ mm}$ 、 $0.14\sim 0.2\text{ mm}$ 用

直径为 40 mm 、深 5 mm 的陶瓷器皿盛约 2 g 石灰石放在灰熔点测定仪中,然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热。煅烧温度分别为 730°C 、 850°C 、 1050°C 、 1250°C ,并在这些温度下停留 20 min 、 40 min 。苏家墩石灰石中 $CaCO_3$ (包括 $MgCO_3$) 含量为 84.7% ,白山石灰石中的含量约 88.3% ,然后在 ASAP2000比表面积测定仪上测定其比表面积、孔容积、孔径分布。

3 实验结果与分析

3.1 表 1 列出了两种石灰石在不同细度下的微观结构参数

从表 1 可以看出:苏家墩石灰石粒度愈小,对应的 BET 表面积愈大,而且,孔容积和平均孔径增大。而对白山石灰石随粒度的变小,对应的 BET 表面积和孔容积都增大,而平均孔径减小。由此可见,石灰石种类不同,成份不同,其微观孔隙结构特性也不相同。

表 1 两种石灰石的微观结构参数

	苏家墩石灰石			白山石灰石		
	0.2-0.14mm	0.14-0.1mm	< 0.1mm	0.2-0.14mm	0.14-0.1mm	< 0.1mm
BET 表面积 (m^2/g)	2.1299	3.0324	3.8260	2.6333	2.0481	3.0300
B _{JH} 孔容积 (ml/g)	0.002398	0.003643	0.005177	0.003657	0.002737	0.003843
平均孔径 ($4V/A$) (\AA)	40.4986	43.3821	48.5986	50.7324	45.9864	44.7380

3.2 石灰石静态煅烧结构特性

3.2.1 煅烧温度对比表面积、孔径大小的影响

图 1、2 是当停留时间为 40 min 时,石灰石煅烧生成的 CaO 比表面积、平均孔径随煅烧温度的变化曲线,可以看出:

(1) 随温度升高比表面积下降,比表面积在 $1\sim 13\text{ m}^2/\text{g}$ 的范围内变化。对粒径 $< 0.1\text{ mm}$ 的白山石灰石,当温度从 730°C 升高到 1050°C 时,比表面积从 $12.3\text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $1.72\text{ m}^2/\text{g}$ 。本实验的测量结果文献 [2],文献 [4] 的实验结果有相同的数量级。可

* 本课题得到湖北省电力局的资助

** 郑 瑛 男 29岁 博士研究生 武汉 430074 华中理工大学煤燃烧国家重点实验室

收稿日期 1997-05-12

见,煅烧温度对石灰石煅烧后生成的比表面积的影响非常大

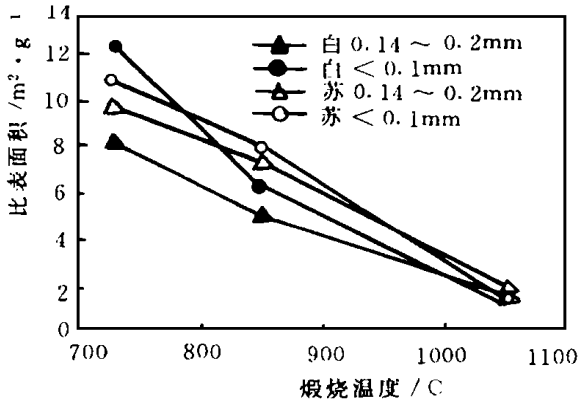


图 1 CaO比表面积随温度的变化关系 (停留时间 $t = 40 \text{ min}$)

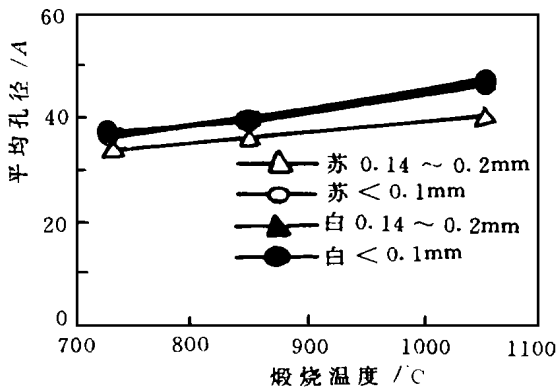


图 2 CaO的平均孔径与煅烧温度的关系 (停留时间 $t = 40 \text{ min}$)

(2) 随温度升高,平均孔径变大.这是由于 CaO 颗粒烧结的缘故.平均孔径增大有利于 SO_2 在 CaO 孔隙中的扩散,从而提高脱硫率;但是孔径变大, SO_2 和 CaO 接触的面积减少,脱硫率降低.

3.2.2 石灰石粒径对 CaO比表面积 平均孔径的影响

从图 1 2中可以看到:

(1) 随粒径的减小,其比表面积增大,但其差别越来越小,其中苏家墩石灰石更明显,而对于白山石灰石其粒径对比表面积的影响不是太大.

(2) 当温度升高到 980°C 左右时,对不同粒径石灰石煅烧后得到的 CaO测得的 BET比表面积没有明显的差别,而且随着温度的继续升高,石灰石的种类和粒径对 CaO 比表面积的影响越来越小,并且,粒径小的石灰石颗粒煅烧后比粒径大的石灰石颗粒煅烧后得到的 CaO比表面积要小,这主要是由于较小石灰石颗粒煅烧时,其颗粒(或粒子)的界面更容

易结合在一起的缘故.

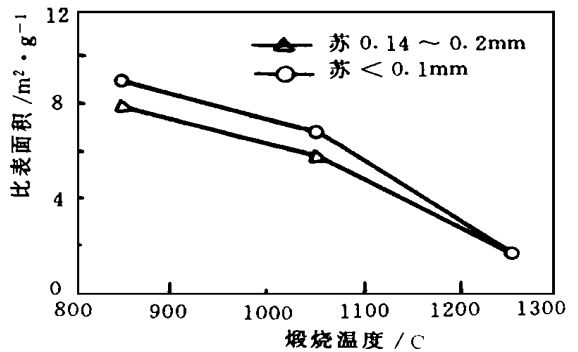


图 3 CaO比表面积随温度的变化关系 (停留时间 $t = 20 \text{ min}$)

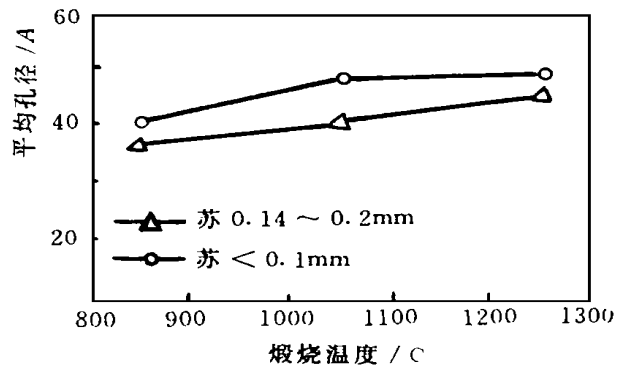


图 4 CaO的平均孔径与煅烧温度的关系 (停留时间 $t = 20 \text{ min}$)

3.2.3 煅烧时间对比表面积 平均孔径的影响

(1) 煅烧停留时间为 20 min和 40 min时,测得的 BET表面积和平均孔径随着温度的变化,有相同的变化规律

(2) 随着停留时间的延长,CaO 比表面积迅速下降,从图 1 3中可以看到这一点,在温度为 1050°C 时,停留 20 min和 40 min得到 CaO比表面积的差别非常大.对于粒径 $< 0.1 \text{ mm}$ 的苏家墩石灰石,停留 20 min, BET表面积 $S = 6.75 \text{ m}^2/\text{g}$,而停留 40 min, BET表面积降为 $S = 1.72 \text{ m}^2/\text{g}$

4 结论

(1) 煅烧温度和停留时间对 CaO的微观孔隙结构存在很大的影响.相应地,对 CaO捕捉 SO_2 的能力有很大的影响,因此,把石灰石用于静态脱硫的情况下,选用何种煅烧条件,以便得到最好的脱硫效果将是进一步研究的课题;

稻壳与石英砂及煤粒的流化与混合特性研究

(浙江大学热能工程研究所) 陈冠益 方梦祥 骆仲泱 余春江 倪明江 岑可法

[摘要] 在小型试验台上对稻壳流化床锅炉进行了研究。对稻壳、稻壳与砂、稻壳与砂及煤等多组份物料的流化特性与混合特性的关键技术作了介绍,得出了有实际指导意义的结论。为实际的稻壳流化床燃烧锅炉设计和运行提供了理论依据和指导经验。

关键词 稻壳 流化床 流化特性 混合特性

中图分类号 TQ038.1

1 前言

随着传统能源资源(煤、油、气)储量的日益枯竭以及因它的广泛利用带来严重的环境污染,开发利用可再生的能源资源以及污染更小,甚至没有污染的新能源就成为当今世界急需解决的问题。其中生物质能源以其可再生性、低污染性、经济便利性引起了世人的注意。在生物质能源分布中,稻壳具有储量丰富、输送简单、易于预处理、分布相对集中、便于利用的特点,且稻壳的硫、氮含量不高,燃烧时对环境污染小。因此,稻壳的高效低污染燃烧利用成了一个极受关注的研究方向。

流化床锅炉具有炉膛容积热负荷大、燃烧过程扰动强烈、燃料在炉膛停留时间长的优点,能很好地

满足稻壳的挥发份析出迅速,且燃烬时间短、固定碳燃烬时间长等特点。此外,在稻壳不能及时供应时,它可以良好地实现与其他燃料(如煤)混烧,所以稻壳的流化床燃烧便成了当前燃烧稻壳的首选技术,而流化与混合特性恰是稻壳流化床燃烧技术的基础。

2 稻壳的特性

稻壳外形如船形,约长 9 mm 宽 3 mm 壳厚 0.2 mm,其表面有毛刺、极不光滑,粒子间容易产生卡塞、搭桥,流动性差,属于不易流化介质。稻壳的组成与其它木质物质一样,由木质素、纤维素、半纤维素组成,其含量取决于水稻品种和它的生长环境。稻壳与其它农业废弃物中的木质物质最大区别就是其灰份含量中几乎是纯的 SiO_2 和少量的 K、P 等元素。稻壳堆积密度与真实密度相差很大,给运输和输送带来很大困难。本试验所采用的稻壳的物性参数如表 1 所示。

表 1 稻壳的物性参数

粒径范围 (mm)	当量平均粒径 (mm)	自然堆积密度 (kg/m^3)	真实密度 (kg/m^3)	临界流化速度 (m/s)
0~10	1.60	122.9	500	0.60

2) 在石灰石的静态煅烧中,粒径对 CaO 比表面积以及平均孔径的影响不大。因此,对于型煤脱硫、链条炉脱硫等石灰石煅烧处于静态的情况下,石灰石粒径可以适当的粗一些,以便节约运行费用;

(3) 不仅煅烧温度对石灰石的烧结起着重要的作用,而且煅烧时的停留时间在煅烧温度较高时也起着非常重要的作用。

参考文献

- 张新生等. 燃煤烟气脱硫. 中国地质大学出版社, 1991.
- Corey R Milne, Geoffrey D Silcox, and David W Pershing. The

calcination and sintering models for application to high-temperature. Short-Time Sulfation of Calcium-Based Sorbents, Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29: 139~149.

- Boynton R S. Chemistry and technology of lime and limestone, 2nd edition, John Wiley & Sons, inc., 1980.
- Timothy C Keener and Jiang Xiaolin. Surface area formation in dry FGD sorbents, Chem. Eng. Comm., 1989, 75: 1~22.
- Sumana Keener, Soon-Jai Khang, Structural pore development model for Calcination, Chem. Eng. Comm., 1992, 117: 279~291.
- 能源部电力环保研究所. 火电厂干式喷钙脱硫的试验研究, 1990年 8月.

(渠源 编辑)

燃气蒸汽联合循环技术的发展 = **The Development of Gas-Steam Turbine Combined Cycle Technology** [刊, 中] /Cheng Yingjun, Zou Jietang, Chen Ying (Shanghai Jiaotong University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1998, 13(5). - 311~ 314

The authors discuss the evolutionary course of development of gas-steam turbine combined cycles and give a brief description of certain types of advanced combined cycles. It is hoped that the paper will be helpful for those interested in grasping the development tendency of such combined cycles. **Key words** gas turbine, combined cycle, development

利用出口几何结构改善循环流化床锅炉性能 = **The Improvement of Circulating Fluidized Bed Boiler Performance Through the Use of Exit Geometric Structures** [刊, 中] /Jin Yan, Zheng Qiayu (Qinghua University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1998, 13(5). - 315~ 316

The exit geometric structures of a circulating fluidized bed boiler exercise a tremendous influence on its in-boiler gas-solid dual-phase flow behavior and heat transfer characteristics. This is called the exit end effect of a circulating fluidized bed boiler. Test results have shown that the use of a rational exit geometric structure is conducive to the enhancement of particle internal circulation and in-boiler heat transfer. **Key words** circulating fluidized bed boiler, exit geometric structure, internal circulation

动力装置与主锅炉匹配的初步研究 = **A Preliminary Study of the Matching of a Power Plant and its Main Boiler** [刊, 中] /Chen Qiduo, Shen Zhigang, Liu Changcheng, et al (Harbin No. 703 Research Institute) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1998, 13(5). - 317~ 318

This paper dwells on the matching of a power plant and its main boiler as well as their interrelationship. It can serve as a guide during the design of a naval steam power plant and its main boiler. **Key words** power plant, main boiler, matching

石灰石静态煅烧特性的研究 = **A Study of Limestone Static Calcination Characteristics** [刊, 中] /Zheng Ying, Shi Xuefeng, Zhou Yingbiao, et al (Huazhong University of Science & Engineering) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1998, 13(5). - 319~ 321

With the help of a laboratory ASAP2000 specific surface area measuring instrument studied are the CaO microstructure characteristics obtained after the calcination of two kinds of limestone. Discussed is the influence on CaO specific surface area and average pore diameter of calcination time, calcination temperature and limestone particle diameter. **Key words** limestone, calcination, pore characteristics

稻壳与石英砂及煤粒的流化与混合特性研究 = **A Study of the Fluidization and Mixing Characteristics of Rice Husk, Quartz Sand and Pulverized Coal** [刊, 中] /Chen Guanyi, Fang Mengxiang, Luo Zhongyang, et al (Zhejiang University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1998, 13(5). - 321~ 324

On a small-sized test stand studied is a rice husk-fired fluidized bed boiler with respect to such key techniques as fluidization and mixing characteristics of multi-component materials like rice husk, silicon sand and coal, etc. A series of practical and instructive conclusions are obtained, which can serve as a theoretical basis and guidelines for the design and operation of rice husk-fired fluidized bed boilers. **Key words** rice husk, fluidized bed, fluidization characteristics, mixing characteristics, experimental study