

钙基脱硫剂孔隙分形特性的实验研究

缪明烽, 沈湘林

(东南大学 洁净煤发电和燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 分形维数是描述分形结构特性的一个重要参数, 其反映了结构的规则程度。通过实验的方法, 研究钙基脱硫剂在不同温度、气氛及烧结时间等煅烧条件下, 对孔结构分形维数的影响, 以及分形特性对脱硫剂的硫化能力的影响。结果表明煅烧温度对 CaO 孔结构的分形维数影响较小; CaO 孔隙的分形维数随着煅烧气氛中的 CO₂ 浓度的增加而减小, 随着烧结时间的延长而减小; 脱硫剂硫化过程中形成的不可进入孔隙量随着分形维数的增大而增大。

关键词: 钙基脱硫剂; 分形维数; 孔结构

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

1 引言

钙基脱硫剂 (CaCO₃) 是一种常见的用于去除烟气中 SO₂ 的吸收剂。在脱硫过程中, 石灰石高温受热分解生成多孔 CaO 固体, 且与 SO₂ 气体反应生成 CaSO₄, 从而去除 SO₂ 气体。CaO 与 SO₂ 之间的硫化反应是一种非均相气固反应, CaO 内的孔结构特性影响着脱硫效率和钙利用率, 因为孔结构特性包含了许多重要的物理和化学信息, 如孔表面的反应活性位分布、气体在孔隙中的质量传递特性等^[1], 在经典的处理方法中, 如随机孔模型^[2], 晶体模型^[3]等, 常常是将其内部孔结构简化为光滑、规则的; 但实际上 CaO 孔隙是非常复杂的空间网络, 其表面是不光滑和不规则的, 所以若用经典的方法来处理必然会引起很大的误差。

自 Mandelbrot^[4] 创立分形理论以来, 开创了具有不变性的自相似结构这一崭新的研究领域。反映分形几何结构特性的一个重要参数就是它的分形维数, 其反映了几何结构的规则程度, 在欧氏空间, 维数通常是整数, 即几何结构是光滑和规则的, 而对于分形结构来说, 维数通常是分数, 即几何结构是不光滑和不规则的。由于分形理论能更为真实、客观、细致地反映事物的内在本质, 目前已在包括多孔介质在内的许多研究领域得到了应用, 如多孔催化剂

的反应及传热传质^[5~6]等。在分形系统中, 许多物理化学性质都与其分形特性密切相关, 如分形孔结构中的化学反应能力、反应活性分布及反应气体在孔隙中的质量传递等都与其分形特性有关^[7~8]。Pascal^[9]、Stephenson^[10] 等人就气体在分形孔结构中扩散特性进行了研究, 发现在分形系统中扩散是非线性的反常扩散, Fick 扩散定律不完全适用于此类系统, 其扩散方程依赖于分形孔结构的分形特性。故而对分形多孔介质的物理及化学特性的研究首先要对其分形特性进行分析和研究。

由于分形理论是一个刚刚创立的全新理论, 目前国内外众多学者正在对此理论及应用进行研究^[11~12], 但主要对象为多孔催化剂、裂缝及颗粒形状, 对钙基脱硫剂的分形特性研究较少, 特别是分形维数的变化特性及分形特性对硫化反应的影响研究较少, 本文通过实验的方法, 研究钙基脱硫剂在不同温度、气氛及烧结时间下, 其孔结构分形维数的变化规律, 以及分形特性对脱硫剂的硫化能力的影响。

2 实验方法

2.1 煅烧实验

石灰石的煅烧实验在热重天平上 (TGA) 进行, 实验中使用的石灰石粉末的矿物成分如下: SiO₂, 0.12%; Fe₂O₃, 0.24%; Al₂O₃, 0.09%; MgCO₃, 3.17%; CaCO₃, 96.38%。颗粒的平均粒径为 31.4 μm。实验时首先将热重天平直接升温至反应温度, 并保持恒温, 然后将实验样品放到热重天平中, 使之能快速到达反应温度, 保证石灰石是在实验温度下分解, 以减少热重天平的升温过程对石灰石的分解的影响。在温度及分解气氛对分形维数影响的实验中, 当石灰石刚好完全分解时 (热重天平的失重变化为零), 便迅速将样品取出, 以减少高温烧结作用对 CaO 孔结构的影响, 在烧结影响的实验中, 当石灰石完全分解

收稿日期: 2000-09-08; 修订日期: 2000-10-27

基金项目: 国家重点基础研究专项经费基金资助项目 (G1999022206)

作者简介: 缪明烽 (1970-) 男, 安徽无为, 东南大学博士研究生

Copyright © 2001 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后, 则继续在恒温下煅烧一定时间后才取出, 以获得具有不同烧结程度的 CaO 试样, 煅烧过程中向热重天平里通入的气体为 CO₂ 和 N₂ 的混合气, 在保证气体总量不变的情况下, 改变 CO₂ 的通入量来改变煅烧气氛。各种试样的煅烧温度、气氛及烧结时间如表 1 所示。

2.2 硫化实验

将煅烧生成的多孔 CaO 试样, 在 TGA 上进行脱硫实验, 以研究 CaO 的分形特性对脱硫剂脱硫能力的影响, 实验温度为 860 °C, 向 TGA 中通入的气体成分为: SO₂, 3 mL/m³; O₂, 10.2%, 其余为 N₂ 气。

表 1 试样的煅烧温度、气氛及烧结时间

煅烧温度 <i>T</i> /°C	气体中 CO ₂ 的浓度/%	烧结时间 <i>t</i> /min	
A	800	5	0
B	860	5	0
C	920	5	0
D	1 000	5	0
E	860	0	0
F	860	10	0
G	860	13	0
H	860	5	5
I	860	5	10
J	860	5	14
K	720	0	0
L	800	0	0

3 分形维数的测定

目前分形结构的分形维数是通过实验确定^[13~15], 如吸附法、压汞法和 SEM 法等, 根据钙基脱硫剂孔结构的特点, 实验中分形维数的测定采用 N₂ 吸附法。按照 Avnir & Farin^[16] 提出的通过 N₂ 吸附直接计算分形结构表面分形维数的方法, 即将分形孔结构的孔容积与吸附的相对压力进行关联;

$$V/V_m \sim (\ln P_0/P)^{D-3} \quad (1)$$

式中, V_m : BET 测定得到的单层吸附容积 (mL/g); V : 在相对吸附压力 P/P_0 时的 N₂ 吸附容积 (mL/g); P_0 : 标准吸附压力 (Pa); P : 吸附压力 (Pa); D : 孔结构的分形维数。

根据 N₂ 吸附测定的数据, 作 $\log(V/V_m) \sim \log(\ln P_0/P)$ 图, 可得到一条直线, 通过计算直线的斜率 K 来确定分形维数 D 。

4 实验结果及分析

4.1 孔结构的分形特性

将煅烧生成的 12 种 CaO 样品用 N₂ 吸附测定仪进行测定, 同时根据 P_0/P 及吸附容积作 $\log(V/V_m) \sim \log(\ln P_0/P)$ 图计算孔结构的分形维数 D 。CaO 样品的孔隙结构参数及测定获得的分形维数如表 2 所示。

表 2 CaO 的累计比表面积和孔容积

CaO	比表面积 $S_0/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容积 $V_0/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	测定的分形 维数 D
A	29.1	0.220 3	2.511
B	27.4	0.218 5	2.481
C	26.1	0.215 0	2.481
D	24.8	0.213 2	2.452
E	37.1	0.234 3	2.590
F	22.2	0.188 9	2.411
G	16.2	0.183 4	2.291
H	20.4	0.202 9	2.370
I	15.2	0.183 4	2.260
J	13.1	0.173 4	2.167
K	63.6	0.280 8	2.821
L	40.2	0.238 1	2.680

4.1.1 烧结时间对 CaO 孔结构分形维数的影响

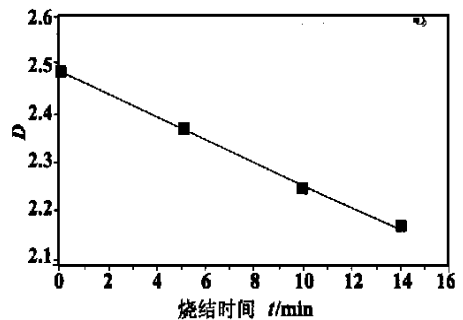


图 1 烧结时间对分形维数的影响

烧结是颗粒在高温下(温度小于熔点温度, CaO 的熔点温度为 2 500 °C), 易引起晶体内的晶格上的热缺陷, 同时, 当杂质离子(如 Na⁺, K⁺ 等非等价离子)存在时, 加大了晶格内的缺陷浓度^[17], 使得颗粒晶体表面的活化能增大, 从而引起颗粒与颗粒, 颗粒内晶体之间发生团聚现象。由于烧结的作用, CaO 内部的一些小孔发生闭孔现象, 同时由于小孔的闭塞, 在 CaO 内部产生一些不可进入的空隙, 降低了 CaO 的比表面积和孔隙率; 当石灰石分解完全后生成的 CaO, 若继续处在高温状态下, CaO 颗粒会发生收缩, 颗粒的外径减小^[18], 从而改变了孔隙的几何结构特性。将在相同温度、气氛下, 烧结时间不同的 B、H、I、J 四个 CaO 样品用 N₂ 吸附测定, 结果如图 1 所示。从实验的结果来看, 烧结时间越长, CaO 孔隙

的分形维数显著降低, 如当烧结时间为 0 时, CaO 孔隙的分形维数为 2.481, 而在烧结时间为 14 min 的情况下, CaO 孔隙的分形维数为 2.167, 说明随着烧结时间的延长, CaO 孔隙的不规则程度降低。

4.1.2 煅烧温度对 CaO 孔结构分形维数的影响

将在同一气氛 (CO₂ 浓度为 5%), 在不同温度下煅烧的 A、B、C、D 四个 CaO 样品用 N₂ 吸附测定, 根据 $\text{Log}(\ln(P_0/P)) \sim \text{Log}(V/V_m)$ 计算的分形维数, 结果如图 2 所示。

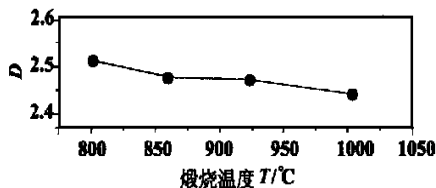


图 2 煅烧温度对分形维数的影响

从结果来看, 随着煅烧温度的增加, CaO 孔隙的分形维数略有减少, 但减少的幅度很小, 如在 800 °C 下, 产生的 CaO 孔隙的分形维数为 2.511, 而在 1000 °C 的条件下, 得到的分形维数为 2.452。当煅烧石灰石的温度越高, 其分解速率越大, 反应的时间相对较短, 减小了解产物 CaO 的烧结作用的影响; 但是温度越高, CaO 晶体中的热缺陷增强, 晶体中的离子缺陷浓度增大, 烧结作用越大, 这两种相反的作用导致煅烧温度对 CaO 的孔结构特性影响不大, 说明尽管煅烧石灰石的温度不同, 但产生 CaO 孔隙的几何结构相差不大。

4.1.3 CO₂ 浓度对 CaO 孔结构分形维数的影响

将不同 CO₂ 浓度的气氛中煅烧的 B、E、F、G 四种 CaO 样品通过 N₂ 吸附测定, 根据测定结果计算分形维数, 结果如图 3 所示。在 CO₂ 气氛中煅烧, CO₂ 起着两方面的作用: (1)CO₂ 的存在, 降低了石灰石的分解动力, 抑制了其分解速率, 反应时间相对较长, CaO 的烧结时间相对较长; (2)CO₂ 的存在会增强石灰石颗粒和颗粒内晶体的烧结作用^[19]。由于这两方面的作用, 使得 CaO 内的孔结构发生改变。从结果可看到: 随着 CO₂ 浓度的增加, CaO 孔隙的分形维数降低, 说明随着 CO₂ 浓度的增加, CaO 孔隙的不规则、不光滑程度减低。

4.2 分形特性对硫化反应的影响

在多孔介质中, 反应气体是通过分形孔通道中进行扩散, 并与孔壁表面发生碰撞、吸附和反应的,

因此多孔介质中孔结构的分形特性对反应和扩散都起着重要的作用, 对于 CaO 来讲, 孔结构的分形特性同样对硫化反应及脱硫能力有很大的影响, 从图 4 可看到: CaO 孔结构的分形维数对硫化反应的影响, 随着分形维数的增加, 钙利用率增大, 但超过一定值后钙利用率反而减少。

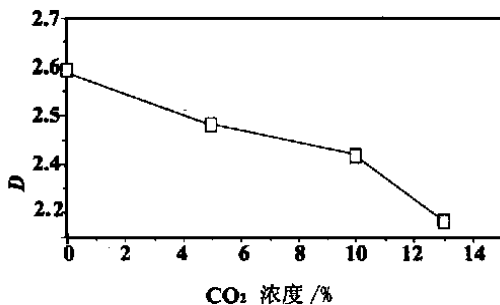


图 3 CO₂ 浓度对分形维数的影响

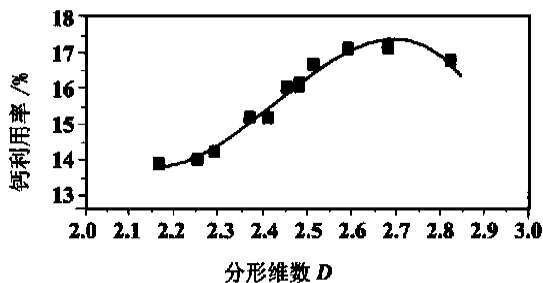


图 4 分形维数对钙利用率的影响

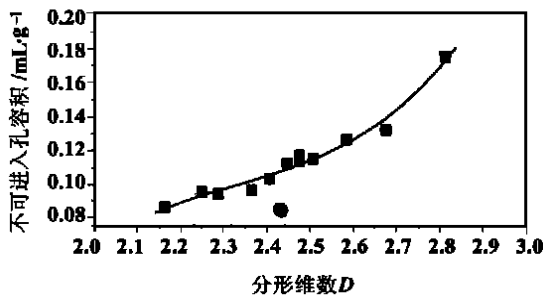


图 5 分形维数对不可进入孔隙的影响

在 CaO 与 SO₂ 的气固反应中, 化学反应速度与 SO₂ 在 CaO 中的浓度分布有关, 当 CaO 内存在较大的浓度梯度时, 则颗粒的中心处反应速率较低, 而接近外表面处的反应速率较大, 随着硫化反应的进行, 接近外表面处的孔隙就会首先发生孔堵塞, 在 CaO 内部形成了封闭的不可进入孔隙, 由于 SO₂ 气体无法扩散到这部分孔隙中, 故而这部分孔隙在硫化过程中没有起到作用, 降低了脱硫剂的反应能力, 故而脱硫剂中反应气体质量传递对脱硫剂的脱硫能力有着很大的影响。

Coppens^[7] 等人研究表明: 气体在分形孔介质中的扩散特性与在光滑规则孔中有显著的区别, 在分形孔结构中的 Knudsen 扩散系数 D_K 可写为:

$$D_K = \frac{16}{C_1} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{SO_2}}} \frac{\Omega^{\Omega(3-D)/2} \cdot \bar{Q}_{SO_2}^{D-2}}{\eta^s} \quad (2)$$

式中: C_1 : 系数; R : 气体常数; T : 反应温度; M_{SO_2} : SO_2 的摩尔质量。 Ω 为分形孔通道截面的平均面积; \bar{Q}_{SO_2} 为 SO_2 的分子半径; η^s : 孔隙的有效系数。

从式(2)可看到, 当孔通道的分形维数越大, 则 Knudsen 扩散系数越小, 气体的扩散阻力越大。当硫化反应中反应气体在孔通道中的扩散阻力越大时, 孔隙中的气体浓度梯度将会越大, 必然导致在脱硫剂内部产生越多的封闭不可进入的孔隙, 脱硫剂的孔利用率越低, 因为当孔隙存在较大的浓度梯度时, 脱硫剂颗粒中心的部位具有较小的 SO_2 浓度, 硫化反应速率较低, 而接近颗粒表面处由于浓度较大, 反应速率较大, 孔隙较早发生了堵塞现象, 从而在脱硫剂内部生成了较多的封闭的不可进入的孔隙。根据实验的硫化结果及 CaO 试样的初始孔容积, 可计算出 CaO 试样在硫化过程中形成的不可进入孔隙大小, 结果如图 5 所示, 脱硫剂硫化过程中形成的不可进入孔隙的数量随着分形维数的增加而增大, 说明 CaO 孔隙的分形特性对其硫化反应及硫化能力有较大的影响。

5 结论

通过上述的实验及分析, 可得到以下结论:

(1) 钙基脱硫剂分解的多孔产物 CaO 内的孔隙具有分形特性; CaO 的烧结作用对 CaO 孔结构的影响较大, 导致 CaO 孔隙的分形特性变化较大。

(2) CaO 内孔隙的分形维数随着煅烧气氛中 CO_2 浓度的增加而减小, 随着烧结时间的加长而减小。煅烧温度对 CaO 孔隙的分形维数影响较小, 随着煅烧温度的增加而略有降低。

(3) CaO 的分形特性对其反应能力及活性有很大的影响, 当分形维数越大, 硫化过程中产生的封闭不可进入的孔隙越多。

参考文献:

[1] SAHIMI M, GAVAIAS G R. Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media [J]. *Chem Eng Sci* 1990, **45**: 1443

-1502.

- [2] BHATIA S K, PERIMUTTER D D. The effect of pore structure on fluid-solid reactions; Application to the SO_2 -lime reaction [J]. *AIChEJ*, 1981, **27**: 226-233.
- [3] MOLUE C R. High temperature short-time sulfation of calcium based sorbents I Theoretical sulfation model [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1990, **29**: 2192-2201.
- [4] MANDEBORT B B. The fractal geometry of nature [M]. New York: W H Freeman, 1983.
- [5] COPPENS M O, FORMENT G F. Diffusion and reaction in a fractal catalyst pore I Geometrical aspects [J]. *Chem Eng Sci*, 1995, **50**: 1013-1026.
- [6] FIGUS C, BRAY Y L, PART M. Heat and mass transfer with phase change in a porous structure partially heated: continuum model and pore network simulations [J]. *Inter J of Heat and Mass Transfer*, 1999, **42**: 2557-2569.
- [7] COPPENS M O, FORMENT G F. Diffusion and reaction in a fractal catalyst pore II Diffusion and first-order reaction [J]. *Chem Eng Sci*, 1995, **50**: 1027-1039.
- [8] GIONA A R, GIONA M, MARRELLI L. Influence of pore-network topology on the reaction diffusion kinetics in porous pellets [J]. *Chem Eng Sci*, 1992, **47**: 9-11.
- [9] PASCAL J P. On nonlinear diffusion in fractal structures. *Phys A*, 1994, **208**: 351-358.
- [10] STEPHENSON J. Some non-linear diffusion equations and fractal diffusion [J]. *Phys A*, 1995, **222**: 234-247.
- [11] GAVRILOV C, SHEINTUCH M. Reaction rates in fractal vs uniform catalysts with linear and nonlinear kinetics [J]. *AIChEJ*, 1997, **43**: 1691-1699.
- [12] CARPINTERI A, CHIAIA B, INVERNIZZI S. Three-dimensional fractal analysis of concrete fracture at the meso-level [J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1999, **31**: 163-172.
- [13] AVNIR D, FARIN D, PFEIFER P. Molecular fractal surfaces [J]. *Nature*, 1984, **308**: 261-263.
- [14] FRIESEN W I, MIKULA R J. Fractal dimension of coal particles [J]. *J of Colloid Interface Sci*, 1987, **120**: 263-271.
- [15] MENG B. Determination and interpretation of fractal properties of the sandstone pore system [J]. *Materials and Structures*, 1996, **29**: 195-205.
- [16] AVNIR D, FARIN D, PFEIFER P. Chemical in noninteger dimension between two and three-II Fractal surface of adsorbents [J]. *J Chem Phys*, 1983, **79**: 3566-3571.
- [17] BORWARDT R H. Sintering of nascent calcium oxide [J]. *Chem Eng Sci*, 1989, **44**: 53-60.
- [18] COBLE R L. Sintering in crystalline solid II Experimental test of diffusion models [J]. *J Appl Phys*, 1961, **32**: 793-799.
- [19] BORWARDT R H. Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1989, **28**: 493-500.

(何静芳 编辑)

高风温无焰燃烧及其火焰特性的实验研究= Experimental Study of High-temperature Air and Flameless Combustion and Its Flame Characteristics [刊, 汉] / AI Yuan-fang, JIANG Shao-jian, ZHOU Jie-min, et al (Applied Physics and Thermal Energy Engineering Department, Zhongnan Industrial University, Changsha, China, Post Code: 410083), WANG Yang-yang (Zhuzhou Industrial Furnace Manufacturing Co., Zhuzhou, Hunan Province, China, Post Code: 412005) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6). — 615 ~ 617

An experimental study was conducted of the high-temperature and low-oxygen air burning of propane and its flame characteristics along with a discussion of its possible industrial applications. The results of the study indicate that when burning at a combustion-assisting air temperature in excess of 800 °C and oxygen-containing volume concentration lower than 15% the flame volume was markedly enlarged. Meanwhile, the flame boundary was found to be unstable with the flame luminosity being weakened and its color significantly changed. The lower the oxygen concentration, the higher will be the temperature of the combustion-assisting air, which is needed for achieving a stable combustion. The key to the industrial application of this new combustion process consists in the use of a highly effective regenerator to absorb the latent heat of gases with the same temperature as that of the furnace, thereby producing the high-temperature air. In the meanwhile, low oxygen-concentration airflow is also being created in the furnace. **Key words:** high-temperature air combustion, flame characteristics, experimental study

钙基脱硫剂孔隙分形特性的实验研究= Experimental Investigation on Fractal Properties of Pore Structure in Calcium-based Sorbents [刊, 汉] / MIAO Ming-feng, SHEN Xiang-lin (Education Ministry Key Lab of Clean Coal-based Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)—618 ~ 621

Fractal dimension, as an important parameter describing a fractal structure, reflects the regularity degree of a structure. By way of experiments investigated is the effect on pore structure fractal dimension of calcium-based sorbents under calcination conditions of various temperatures, atmospheres and sintering durations as well as the effect of fractal properties on the sulfating ability of the sorbents. The test results show that calcination temperature has a relatively small influence on CaO pore structure. The fractal dimension of the CaO pore will decrease with the increase in CO₂ concentration in the calcination atmosphere and also decrease with the prolongation of the sintering time. The quantity of inaccessible pores formed during the process of sorbent sulfation will increase with an increase in the fractal dimension. **Key words:** calcium-based sorbent, fractal dimension, pore structure

进水温度对汽液两相流激波升压特性影响的实验研究= Experimental Study of the Influence of Inlet Water Temperature on the Shock Wave Pressure-rise Characteristics of Steam-water Two-phase Flows [刊, 汉] / LIU Ji-ping, YAN Jun-jie, CHEN Guo-hui, et al (Energy and Power Engineering Institute under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)—622 ~ 624

Through the use of an experimental method the influence of inlet water temperature on the shock wave pressure-rise characteristics of steam-water two-phase flows has been investigated. During the tests steam was extracted from a cogeneration plant to serve as the power source. A shock-wave pressure-rise device of the two-phase flow is composed of a steam nozzle, a mixing chamber and relevant valves and piping. An inlet water critical temperature has been discovered in the course of the tests. If the inlet water temperature is greater than the critical value, the pressure-rise characteristics of the above-cited pressure-rise device will decrease dramatically. **Key words:** steam-water two-phase flow, shock wave, injector unit

130 t/h 煤粉锅炉风—粉在线监测系统的应用和研究= The Research and Application of an air/pulverized Coal On-line Monitoring System for a 130 t/h Pulverized Coal-fired Boiler [刊, 汉] / WANG Qiang, ZHOU Nai-jun