

# 闪蒸处理对石灰石脱硫性能的影响

陈传敏, 赵长遂, 韩 松, 刘现卓

(东南大学 洁净煤电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

**摘 要:** 在自制的固体颗粒孔径增扩仪上对石灰石进行了闪蒸改性试验, 并在气流反应器上对样品进行了煅烧和脱硫试验研究。结果表明, 闪蒸改性处理能够增大石灰石的孔径, 而且, 在石灰石孔径增扩后, 孔增之间的交联性得到了提高, 比表面积稍有减少。石灰石经闪蒸改性后煅烧产物 CaO 的孔径向大孔方向偏移, 同时由于闪蒸改性使反应气体的输运性能得到了较大的改善, 减少了煅烧过程中烧结的影响, 从而比表面积有了大幅度增大。在相同的试验条件下, 闪蒸改性后样品的脱硫效率得到了明显提高。

**关 键 词:** 闪蒸; 改性; 石灰石; 孔结构; 脱硫

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

## 1 前 言

炉内喷钙脱硫技术具有投资费用少、占用空间较少、易对中小锅炉进行改造等优点, 但是, 炉内喷钙脱硫工艺中脱硫效率不高、钙利用率较低等缺点限制了该种工艺的进一步发展。采用物理或化学方法对石灰石进行改性处理, 在不增加 Ca/S 摩尔比的情况下, 来提高系统的脱硫效率和钙的利用率具有较大的实用价值。目前, 对石灰石进行改性处理的方法主要是在石灰石中加入添加剂, 然后将该混合物作为调质脱硫剂进行硫化反应; 或用添加剂的化学溶液处理石灰石, 然后在特定的条件下得到干燥后的调质脱硫剂<sup>[1~5]</sup>。炉内喷钙脱硫过程中, 石灰石首先在炉内煅烧生成 CaO, CaO 比表面积、孔隙率和孔径分布对 SO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 的能力。由于石灰石本身的孔隙结构直接影响煅烧生成的 CaO 孔隙结构, 所以, 对石灰石进行一些处理, 通过改变石灰石颗粒本身的孔隙结构来改善煅烧生成的 CaO 孔隙结构, 提高它的脱硫活性是必要的。本文根据

闪蒸理论, 设计制造了固体颗粒孔径增扩仪, 通过对石灰石进行闪蒸改性来改善石灰石的孔隙结构, 尤其是增大微孔的孔径, 改善孔径分布, 使煅烧生成的 CaO 的孔隙结构更有利于脱硫, 最终提高钙利用率和脱硫效率。

## 2 实验样品及仪器

### 2.1 实验用石灰石的化学组成

所用石灰石粉为南京孟墓石粉厂所产, 其平均粒径为 32.67 μm。其主要化学成分如下: CaCO<sub>3</sub> 含量为 98.24%, MgO 含量为 0.28%, SiO<sub>2</sub> 为 0.75%。

### 2.2 实验系统

#### 2.2.1 固体颗粒孔径增扩仪

自制的固体颗粒孔径增扩仪见图 1。试验过程中, 通过端部法兰向反应器本体内加入物料和水, 再向孔径增扩仪内充入氮气加压, 压力加到设定值。通过调压器调节升温速度, 由温控仪来控制壁面温度。加热过程中不断旋转固体孔径增扩仪, 使内部的物料受热均匀, 当物料达到设定的温度后, 快速打开卸压阀, 进行突然卸压, 使物料内部高温、高压水分快速闪蒸出来, 体积急剧膨胀, 从而对物料孔径进行增扩。

#### 2.2.2 气流反应器

为了能够良好地模拟炉内喷钙的实际情况, 建造了气流反应器, 该套系统为反应物提供一个准确可调的温度场、反应气氛和停留时间, 从而可以详细地研究石灰石及其闪蒸产品的煅烧和硫化性能。气流反应器见图 2, 主要包括气流反应器本体、配气系统、给料系统、取样系统、分离器和温控系统等。反应器内恒温段的温度最高可达 1 300 °C, 反应气体可

收稿日期: 2003-06-24; 修订日期: 2003-09-22

基金项目: 国家重点基础研究专项经费基金资助项目(G199902201-04)

作者简介: 陈传敏(1973-), 男, 河南商丘人, 华北电力大学讲师, 东南大学博士研究生。

以根据需要配入  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$  和  $SO_2$  等多种成分, 且各种气体的流量可根据需要调整。

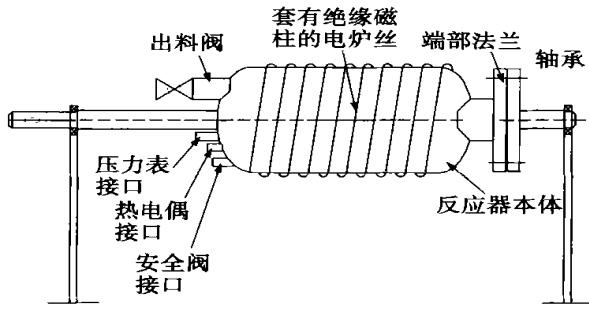


图 1 固体颗粒孔径增扩仪

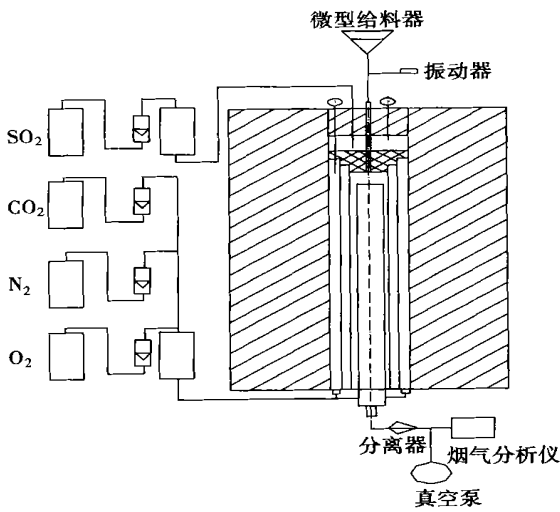


图 2 气流反应器

### 2.3 测试仪器

使用德国 Rosemount 公司制造的 NGA2000 多组分气体分析仪分析烟气成分; 用美国 Quantachrome 公司生产的 Pore Master-60 型压汞仪测定孔结构。

### 3 闪蒸参数的设定

闪蒸试验过程中的主要参数是压力和温度, 而这两个参数又是相互关联的。同时, 试验参数要根据水的热力性质表来设定, 使得在给定压力下, 物料温度尽量接近水的饱和温度, 以提高闪蒸效果。由于物料温度能够通过温控仪进行控制和由热电偶测量, 所以试验过程中主要通过温度来控制试验参数。试验中首先设定物料的出料温度, 再根据理想气体状态方程计算初始的氮气充入压力。试验过程中设定参数见表 1。

表 1 石灰石闪蒸改性试验参数

试验工况	1	2	3	4	5
初始压力/MPa	环境压力	0.94	1.1	1.2	1.3
设定压力/MPa	环境压力	1.49	1.78	1.96	2.20
温度/K	环境温度	468	478	483	488

## 4 实验结果及分析

### 4.1 闪蒸后石灰石颗粒孔结构的变化

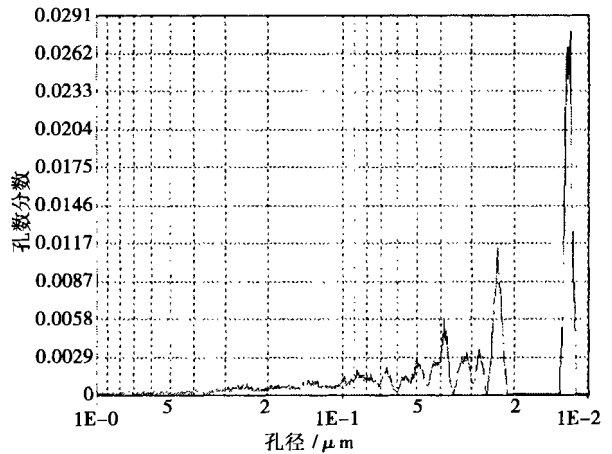


图 3 工况 1 石灰石颗粒孔径分布

为了探讨闪蒸前后石灰石孔结构的变化, 采用压汞仪对闪蒸前后石灰石颗粒孔结构进行分析, 所用压汞仪带有数据处理软件, 该软件能够绘出固体颗粒不同孔径所对应孔数占总孔数的分数图, 如图 3~图 4。比较图 3 和图 4 可非常明显地发现, 经过闪蒸改性后的石灰石颗粒的小孔孔径明显增大, 未经闪蒸处理的原始石灰石微孔孔数分数峰值出现在 11.7 nm 附近, 而闪蒸处理后的石灰石微孔孔数分数峰值出现在 22.4 nm 附近。可见闪蒸试验对于颗粒的孔径增扩效果十分显著, 尤其是小孔孔径的增扩方面。其主要原因是, 在高压下, 水分浸入物料的孔隙内, 孔隙内的水分主要是以两种形式存在: 自由态和表面吸附态。闪蒸是利用相变和气体的热压效应原理, 使物料孔隙内的水逐渐升温, 由于水具有分子量小、低沸点、易汽化膨胀的特性, 所以在高压情况下, 水分子热运动加剧, 分子动能同时加大, 但是在没有达到沸腾压力的情况下, 水分还是保持液态。闪蒸动力的产生主要由物料孔隙内水分的能量释放所致, 突然卸压时, 原来的欠饱和水迅速变成饱和水, 随即过热水快速蒸发, 产生相变和蒸汽膨胀, 其结果必然造成对与之接触的物料结构的冲击, 当这

种冲击力超出物料颗粒维持孔隙结构的支撑力时,就会带动孔隙结构空间的扩展变形,最终对物料孔隙进行膨胀增扩。

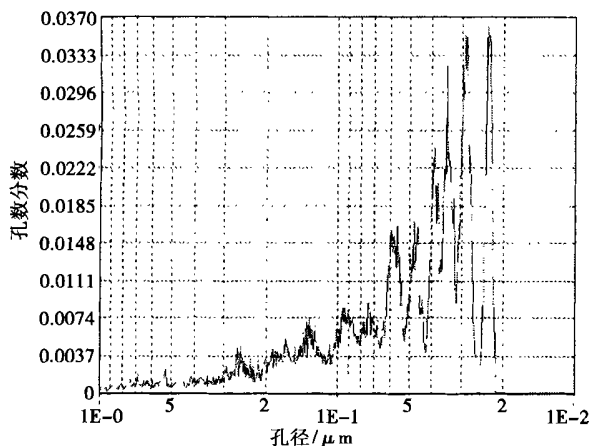


图 4 工况 2 石灰石颗粒孔径分布

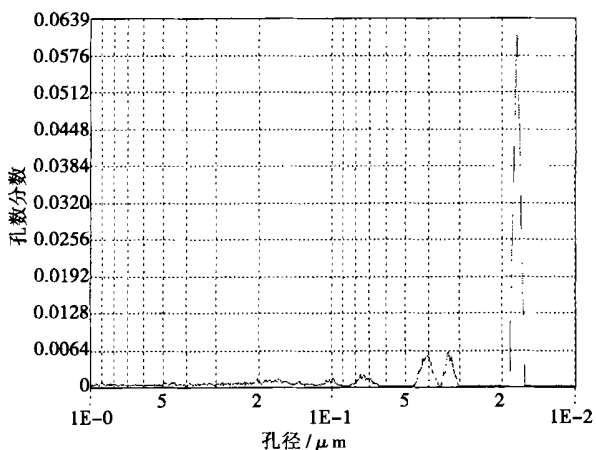


图 5 工况 1 石灰石煅烧产物微孔孔数分数图

实验中测得工况 1 和工况 2 下石灰石的比表面积分别为  $1.65 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $1.34 \text{ m}^2/\text{g}$ , 经过闪蒸改性后的石灰石的比表面积减小, 这是因为石灰石颗粒经过闪蒸改性后孔径被增扩, 尤其是小孔的孔径增加明显, 使整个颗粒的孔径分布向大孔方向偏移。石灰石颗粒的很多微孔由于孔径增大而与周围的其它孔的孔径相互交错、重叠, 合并成大孔, 从而使微孔数量减少, 大孔数量增加, 扩孔后使原先许多不连通的孔彼此连通。由于石灰石总的比表面积主要是由所有孔的内表面积构成, 所以闪蒸改性后颗粒总的比表面积相对减小。

#### 4.2 改性石灰石煅烧产物孔结构特性

大量的研究表明, 脱硫剂的孔结构, 如比表面积

和孔径分布等极大程度地影响着脱硫剂的脱硫效率和利用率。为了探讨闪蒸改性石灰石所表现出的脱硫性能, 采用压汞仪对闪蒸改性石灰石煅烧所得的 CaO 进行孔结构分析。煅烧气氛为  $10\% \text{ CO}_2$  和  $90\% \text{ N}_2$ , 温度为  $1223 \text{ K}$ 。测量结果见图 5 和图 6。由图 5 和图 6 可以看出, 经过闪蒸改性后的石灰石煅烧产物微孔孔径变大, 未经闪蒸的石灰石煅烧产物微孔孔径峰值出现在  $16 \text{ nm}$  附近, 而经过闪蒸改性后的石灰石煅烧产物微孔孔径峰值出现在  $49 \text{ nm}$  附近。工况 1 和工况 5 下石灰石的比表面积分别为  $26 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 。闪蒸改性后石灰石煅烧生成的 CaO 的比表面积比未闪蒸改性石灰石的比表面积增加了很多。

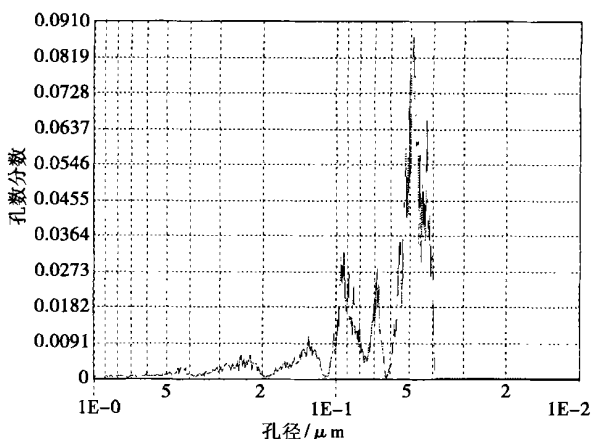


图 6 工况 5 石灰石煅烧产物微孔孔数分数图

石灰石本身的微观结构对其煅烧产物 CaO 的孔结构起着很大的作用。未闪蒸改性的石灰石孔较小, 相互之间的连通性也较差。热解时颗粒内部反应界面生成的  $\text{CO}_2$  气体不易向外扩散, 使颗粒内部  $\text{CO}_2$  气体分压升高。由于  $\text{CO}_2$  气体对烧结有较强的促进作用<sup>[6]</sup>,  $\text{CO}_2$  气体分压升高而导致烧结加剧, 比表面积损失加大; 而闪蒸改性后石灰石颗粒的孔径明显增大, 孔与孔之间的连通性得到较大的改善, 热解生成的  $\text{CO}_2$  气体向外扩散的通道加大, 颗粒内部  $\text{CO}_2$  气体分压降低从而使烧结的影响减少, 所以热解生成的 CaO 比表面积也相对较大。

#### 4.3 改性石灰石的脱硫性能

为研究闪蒸改性石灰石的脱硫性能, 选用 5 种工况下的闪蒸改性石灰石进行脱硫试验, 气流反应器内的温度设定为  $1223 \text{ K}$ ,  $\text{SO}_2$  浓度为  $6000 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,  $\text{CO}_2$  为  $10\%$ 、 $\text{O}_2$  为  $8\%$ 、其余为  $\text{N}_2$ , 石灰石颗粒在气

流反应器恒温段内的停留时间为 3 s, Ca/S 比为 2。石灰石闪蒸改性后的脱硫结果见图 7。结果表明,随着闪蒸温度和压力的升高,脱硫效率升高,由未闪蒸时的 20.32% 增加到 31.26%。

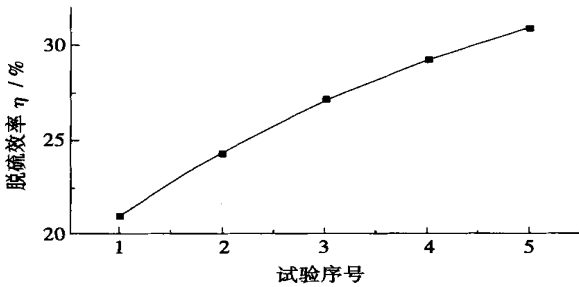


图 7 不同闪蒸条件下石灰石的脱硫性能

炉内喷钙脱硫过程中,石灰石首先分解成多孔的 CaO 和 CO<sub>2</sub>, CaO 然后再与 SO<sub>2</sub> 反应生成 CaSO<sub>4</sub>。因此, CaO 的孔结构特性, 如比表面积、孔径大小及分布、比孔容积等对 CaO 的转化率和脱硫效率起着很重要的作用。比表面积表征的是含硫气体通过克服扩散阻力达到颗粒表面与 CaO 接触的机会大小。而孔径大小不仅反映孔隙的大小, 也表征了含硫气体扩散达到颗粒表面所要经过的路径长短。由于 CaSO<sub>4</sub> 的分子摩尔体积 ( $52.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ) 比 CaO 的 ( $17.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ) 大, 所以在脱硫过程中, 颗粒间的孔将因为 CaSO<sub>4</sub> 的生成而逐渐减小, 最后发生孔闭塞, 导致 CaO 不能完全转化。所以石灰石煅烧产物 CaO 的孔径分布和比表面积是影响脱硫效率和脱硫剂钙利用率的重要因素。由于闪蒸改性后石灰石煅烧产物颗粒孔径的增大, 降低了由于反应产物体积膨胀而造成的孔隙闭塞效应, 而且, 孔径的增大还改善了脱硫反应中 SO<sub>2</sub> 气体在孔隙内的分子扩

散过程, 提高了反应物在反应界面的浓度, 从而提高反应速率; 其次, 闪蒸改性改变了石灰石的孔径分布, 颗粒内部 CO<sub>2</sub> 气体分压降低从而使烧结的影响减少, CaO 的比表面积比未经闪蒸改性的石灰石煅烧的 CaO 大很多, 增大了 SO<sub>2</sub> 与 CaO 的接触机会, 从而提高了脱硫效率。

## 5 结 论

(1) 闪蒸改性处理能使石灰石颗粒的孔分布向大孔径方向移动, 其表面积略有减小;

(2) 经过闪蒸改性后的石灰石, 其煅烧产物 CaO 的孔分布向大孔径方向移动, 其表面积有大幅度增大;

(3) 闪蒸改性后石灰石的脱硫效率得到了较大幅度提高。

## 参考文献:

- [1] DESAL M J, YANG R T. Catalytic fluidized-bed combustion, Enhancement of sulfation of calcium oxide by iron oxide [J]. *Ind Eng Chem Process Des* 1983, 22: 119-123.
- [2] WOJCIECH JOZEWICZ, JOHN C S CHANG. Reactivation of solids from furnace injection of limestone for SO<sub>2</sub> control [J]. *Environ Sci Technol* 1987, 21: 664-670.
- [3] PAOLO DAVINI, GENNARO DEMICHELE, PAOLO GHETTI. An investigation of the influence of sodium chloride on the desulfurization properties of limestone [J]. *Fuel* 1992, 71: 831-834.
- [4] 王春波, 沈湘林. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调质钙基脱硫剂硫化机理实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2002, 23(5): 641-644.
- [5] SASAOKA E, UDDIN M A, NOJIMA S. Novel preparation method of microporous lime from limestone for high-temperature desulfurization [J]. *Ind Eng Chem Res* 1997, 36: 3639-3646.
- [6] GERALD H HEWTON. Role of porosity loss in limiting SO<sub>2</sub> capture by calcium based sorbents [J]. *AIChE J* 1989, 35(6): 988-994.

## 敬 告 作 者

随着办公自动化的普及和计算机的应用已深入到各领域, 为提高工作效率, 本刊从 2004 年 5 月起, 作者投稿方式可以采用两种方式: 一是用纸稿投稿寄编辑部; 二是采用 E-mail 信箱投稿。

在投稿时, 请作者将联系地址、E-mail 信箱和手机号随稿件告之。

——编辑部

ergy & Power Engineering under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 234 ~ 237

By using gas in a steel cylinder to simulate flue gas during tests investigated was the impact on the dissolution rate of limestone exerted by the following factors: gas pH value and temperature of reaction in a micro-sized bubble bed and minute quantity of fluorine and chlorine ions in slurry. On the basis of mass action law and arrhenius equation a mathematical formula is proposed for calculating the limestone dissolution rate. With the physical meaning of various parameters being clarified it is possible to make a unified description of the limestone dissolution rate under various operating conditions. Meanwhile, various parameters of the dissolution rate of the limestone used during the tests were determined with a conclusion that the micro quantities of fluorine and chlorine ions are unfavorable to the dissolution of limestone. By making use of the model proposed by the authors it is feasible to compare the reactivity of different types of limestone and to design slurry tanks of appropriate size to suit various kinds of limestone. This is of great significance for the study of a wet flue-gas desulfurization process. **Key words:** limestone, dissolution rate, bubbling bed

闪蒸处理对石灰石脱硫性能的影响 = **The Impact of Flash Evaporation Modification on the Desulfurization Performance of Limestone Particles** [刊, 汉] / CHEN Chuan-min, ZHAO Chang-sui, HAN Song, et al (Education Ministry Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 238 ~ 241

On a solid-particle pore diameter enlargement device constructed by the authors flash-evaporation modification tests on limestone particles were performed and an experimental investigation of calcination and desulfurization was carried out on samples in a gas-flow reactor. It is found that the flash-evaporation modification treatment may lead to an increase in limestone pore diameter. In addition, with the enlargement of limestone pore diameter the cross-linkage properties among the pores will be enhanced, resulting in a slight decrease in specific surface area. The pore diameter of calcination product CaO after the flash-evaporation modification of the limestone will shift in the direction of securing a larger pore size. In the meantime, due to the flash-evaporation modification the transport performance of the reaction gas has been significantly improved, thus decreasing the sintering effect in the calcination process. As a consequence, the specific surface area will be increased considerably. Under identical test conditions the desulfurization efficiency of samples after the flash-evaporation modification has been markedly enhanced. **Key words:** flash evaporation, modification, limestone, pore structure, desulfurization

不同煤种混煤燃烧时  $\text{NO}_x$  生成和燃尽特性的试验 = **Experimental Research of the  $\text{NO}_x$  Generation and Burnout Characteristics During the Combustion of Blended Coals** [刊, 汉] / WENG An-xin, ZHOU Hao, CEN Ke-fa (Research Institute of Thermal Energy Engineering under the Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027), ZHANG Li (Hunan Electric Power Prospecting and Design Institute, Changsha, China, Post Code: 410007) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 242 ~ 245

The combustion characteristics of various coals (anthracite, lean coal and bituminous coal) and their blends were investigated in a one-dimensional sedimentation furnace. The impact on  $\text{NO}_x$  emissions of various factors was analyzed along with a discussion of the effect on burnout rate of different excess air factors, mixing/dilution ratios and the ratio of primary and secondary air. Test results indicate that when bituminous coal accounts for 25% of the blended coals the  $\text{NO}_x$  emissions are relatively low. In case of burning blended coals there emerged several  $\text{NO}_x$  emission peaks along the axis of the furnace, which are caused by the different characteristics of the coals taking part in the combustion. **Key words:** blended coal,  $\text{NO}_x$  emission, mixing/dilution ratio, burnout rate

煤的模型化合物热解过程中 HCN、 $\text{NH}_3$  的逸出规律 = **The Law of HCN and  $\text{NH}_3$  Escape during the Pyrolysis of Model Compounds of Coal** [刊, 汉] / ZHAO Ke, TAN Hou-zhang, ZHOU Qu-lan, et al (Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 246 ~ 248