

# 水合反应和氧化铁对 CaO 颗粒脱硫反应作用的 Arrhenius 表达

王世昌, 姚 强, 徐旭常

(清华大学 热能工程系 热能动力工程与热科学重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 将水合反应对 CaO 颗粒脱硫反应的促进作用归纳为水合反应的活化作用和将氧化铁对 CaO 颗粒脱硫反应的促进作用归纳为 CaO 颗粒活性中心数量的增加的观点, 从化学动力学角度而言是不够清晰的。本文通过 TGA 系列实验证明了 CaO 的水合活化反应和氧化铁在 CaO 颗粒的脱硫反应中的作用本质是提高指前因子, 并对水合反应和氧化铁的作用机理进行了对比分析。

**关 键 词:** 脱硫反应; 水合反应; 氧化铁; CaO 颗粒; Arrhenius 公式; 指前因子

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

## 1 引 言

我国每年的 SO<sub>2</sub> 排放量接近 2000 × 10<sup>4</sup> t, 其中火电站排放量占 40% ~ 47%。研究耗水量较少的 CaO 颗粒干法烟气脱硫技术符合中国的水资源分布特征和 SO<sub>2</sub> 污染排放控制的特征<sup>[1~2]</sup>。CaO 颗粒烟气脱硫反应特点是反应速率缓慢<sup>[3]</sup>, 将脱硫反应得到的乏脱硫剂进行蒸汽活化或者在 CaO 颗粒中加入适量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以在一定程度上提高 CaO 颗粒的脱硫反应速率<sup>[6~11]</sup>, 本文通过 4 种脱硫剂样品的 TGA 脱硫反应实验证明了水合反应和氧化铁对 CaO 颗粒的预处理过程脱硫反应的促进作用的实质: 提高 Arrhenius 公式的指前因子, 并对这一现象作了必要的分析与讨论。

## 2 实验研究

### 2.1 实验仪器

美国 TA 公司的 TGA-2100 型热重分析仪; 美国 Micrometrics 公司的 AutoPore IV 9510 压汞仪。英国

Malvern 公司的 MasterSizer-2000 型激光粒度分析仪。美国 Brookhaven Instrument Corporation 公司的: BI-Zetaplus Zeta Potential Analyzer。

### 2.2 实验方法

样品制备方法见表 1, 用 AutoPore IV 9510 分析得到比表面积、孔隙率以及用 MasterSizer-2000 型激光粒度分析仪得到算术平均粒径, 见表 2。实验条件: 温度: 300 ~ 900 °C, 间隔 100 °C。模拟烟气: SO<sub>2</sub> 的浓度为 2 000 μL/L; 载气为空气。

表 1 样品的制备条件

样品名称	制备方法
CaO-1	分析纯, 市场品 粉碎, 算术平均粒径 $d_{10} < 1 \mu\text{m}$
CaO-2	分析纯 CaO 颗粒与足量去离子水混合, 干燥, 600 °C 恒温 20 min, 冷却, 研磨
CaO-1F	CaO-1 按照 $m(\text{CaO}): m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 100: 5$ 的质量比例混合而成。其中 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 为分析纯粉末
CaO-2F	CaO-2 按照 $m(\text{CaO}): m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 100: 5$ 的质量比例混合而成。其中 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 为分析纯粉末

### 2.3 实验过程

为了回避烟气中的 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等成分对于脱硫反应过程的影响, 模拟烟气用实验室室内空气与浓度为 2 000 μL/L 的 SO<sub>2</sub> 配制而成。将 3 种脱硫剂样品在 TGA-2100 上作不同温度下的脱硫反应系列实验, 得到 TGA 的失重、增重一时间曲线。

表 2 样品的物理性质

样品	$S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\epsilon/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{10}/\mu\text{m}$
CaO-1	5.423	0.796	0.356
CaO-2	18.595	1.3771	0.371

收稿日期: 2004-03-04; 修订日期: 2004-05-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G19990222)

作者简介: 王世昌(1966-), 男, 山西阳泉人, 清华大学博士研究生。

### 3 数据处理方法

#### 3.1 “动力区”、过渡区、扩散区的划分

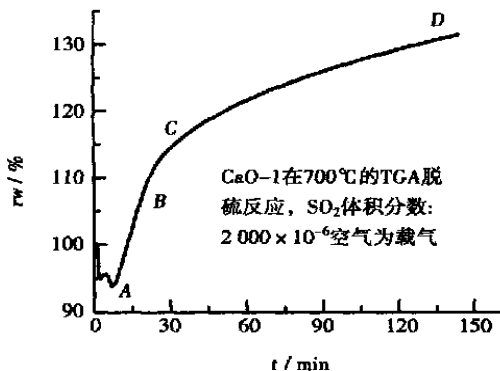


图 1 CaO-1 的 TGA 实验曲线

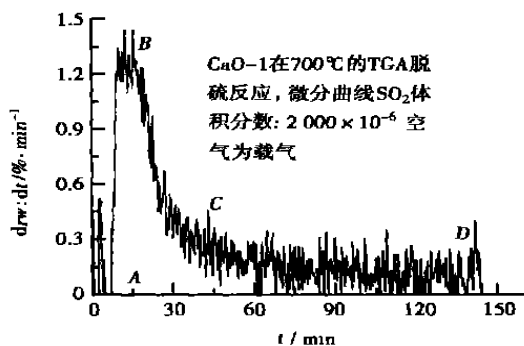


图 2 CaO-1 的 TGA 实验的微分曲线

图 1 为 CaO-1 颗粒的脱硫反应过程 TGA 增重曲线, 图 2 为 CaO-1 的 TGA 增重曲线的微分曲线。在脱硫反应初期, 当 CaO 颗粒与模拟烟气接触时, 由于 CaO 样品在操作过程中有一部分吸收空气中的水分变成 Ca(OH)<sub>2</sub>, 热重分析仪中 Ca(OH)<sub>2</sub> 在极短的时间内发生热解脱水反应(A 点以前)。SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分子迅速扩散到 CaO 颗粒的外表面和一部分可以直接到达的内部表面并开始发生脱硫反应(A 点)。在接下来的一个段不太长的时间内, 反应产物尚未对 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分子的扩散造成很大阻力。随着脱硫反应的进行, 脱硫产物逐渐覆盖了尚未发生反应的 CaO 颗粒的表面, SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分子的扩散阻力越来越大, 扩散速率越来越慢, 直到 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分子的扩散速率等于 CaO 颗粒脱硫反应的速率为止(B 点)。在 B 点, 相对增重的二阶导数等于零, 即  $d^2rw/dt^2=0$ 。反应速率较快的 AB 区间近似地称为 CaO 颗

粒脱硫反应的“动力区”。脱硫反应继续进行, 脱硫产物对于尚未发生反应的 CaO 颗粒的覆盖越来越致密, SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分子的扩散速率迅速降低, 直到脱硫反应速率基本上维持在一个很低的水平上, 此时 TGA 增重曲线的微分曲线出现一个明显的转折点(C 点), 之后的反应速率就一直维持在一个非常低的水平上, 直到所有的 CaO 颗粒中的反应物消耗完毕为止(D 点)。D 点只是表示脱硫反应完全进入扩散区, 还残余少量的 CaO。实际上 D 点距离 CaO 全部消耗完毕还有很长时间。BC 区间称为 CaO 颗粒脱硫反应的动力—扩散过渡区, 简称过渡区。CD 区间称为 CaO 颗粒脱硫反应的扩散区。

本文中的“动力区”数据, 都取自脱硫反应的“动力区”, 即 TGA 增重曲线的 AB 区间。

#### 3.2 脱硫反应动力学参数的数据处理

时黎明对脱硫反应产物的研究结果表明<sup>[6]</sup>: 300 ~ 900 °C, CaO 颗粒的脱硫反应产物是 CaSO<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 的混合物。当温度高于 699 °C 时, CaO 颗粒的脱硫反应产物主要是 CaSO<sub>4</sub>。为简化起见, 可粗略地认为, CaO 颗粒的脱硫反应产物全部是 CaSO<sub>4</sub>。

计算过程中的数据均以 1.0 g CaO 样品为基准。分别对 CaO-1, CaO-2, CaO-1F, CaO-2F 样品在 300 ~ 900 °C 的 TGA 曲线划分“动力区”、过渡区、扩散区。在脱硫反应过程的任何时刻, 总体反应速率常数都是表观反应速率常数  $k_a$  与 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的扩散系数  $k_{diff}$  的综合结果, 见式(1)。在动力-扩散平衡点(B 点)这一时刻, 可以认为 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的扩散系数  $k_{diff}$  等于表观反应速率常数  $k$ 。所以表观反应速率常数  $k_a$  就等于总体反应速率常数  $k$  的 2 倍, 见式(2)。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{diff}} + \frac{1}{k_a} \quad (1)$$

$$k_a = 2k \quad (2)$$

本文用 [SO<sub>2</sub>]、[O<sub>2</sub>] 分别表示 SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 的浓度 (μL/L), MW 表示分子的摩尔质量 (g/mol)。CaO-1, CaO-2 的总体反应速率常数:

$$k = \frac{v}{[SO_2][O_2] A_p \xi_{pv} s (MW_{CaSO_4} - MW_{CaO})} = \frac{drw}{dt} \frac{1}{100} \frac{1}{60} \frac{1}{[SO_2][O_2] A_p \xi_{pv} s} \frac{1}{80.057} \quad (3.1)$$

其中:  $A_p$  为 1.0 g 颗粒(假设形状为球体)外表面积或者当量颗粒(球体)外表面积, 对于 CaO-1,  $A_p = 7.741 \text{ m}^2/\text{g}$ ; CaO-2:  $6.188 \text{ m}^2/\text{g}$ ; CaO-1F:  $7.043 \text{ m}^2/\text{g}$ ; CaO-2F:  $5.925 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

$v_s$  为反应当量系数, 假设所有的脱硫反应均为

式(6.3), 取值 1.0。\$\xi\_p\$ 为考虑到内部表面积的面积系数。该系数的取值是一个目前尚未完全解决的复杂问题, 在此近似取值为 1.0。类似地, CaO-1F 和 CaO-2F 的总体反应速率常数:

$$k = \frac{v}{[\text{SO}_2][\text{O}_2] A_p \xi_p v_s (\text{MW}_{\text{CaSO}_4} - \text{MW}_{\text{CaO}})}$$

$$= \frac{dr_w}{dt} \frac{1}{100} \frac{1}{60} \frac{105}{100} \frac{1}{[\text{SO}_2][\text{O}_2] A_p \xi_p v_s} \frac{1}{80.057} \quad (3.2)$$

根据 Arrhenius 定律<sup>9)</sup>, 表观反应速率常数可以表达为:

$$k_a = A \exp(-E/RT) \quad (4.1)$$

$$\ln k_a = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

两边取自然对数(式 4.2), 结果整理在图 2 中。根据 \$\ln k\_a - 1/T\$ 的直线拟合结果可以得到表观指前因子 \$A\$ 和表观活化能 \$E\$。

## 4 实验结果分析与讨论

### 4.1 水合反应对 CaO 颗粒脱硫反应影响的 Arrhenius 表达

图 3 是 CaO 的水合反应的 Arrhenius 表达。其中 CaO-2 与 CaO-1 平行, 而且 CaO-2 比 CaO-1 向上平移了一段距离。说明两种样品的脱硫反应活化能基本上相等, 而 CaO-2 的指前因子高于 CaO-1 的指前因子(见表 3)。

压汞仪、激光粒度分析仪的实验结果表明, CaO 与去离子水发生水合反应提高了 CaO 的比表面积和孔隙率(见表 2)。CaO 颗粒的比表面积的提高说明一部分 CaO 分子从体相转移到表面相上来。CaO 颗粒的脱硫反应就是 CaO 颗粒的表面相分子与烟气相中的 \$\text{SO}\_2\$、\$\text{O}\_2\$ 等分子发生反应的过程。CaO 颗粒比表面积的增加表示单位质量 CaO 中有更多比例的 CaO 分子与烟气中的 \$\text{SO}\_2\$、\$\text{O}\_2\$ 等分子接触。然而无论 CaO 是否经过水合反应过程, CaO-1、CaO-2 的化学成分依然是 CaO, 脱硫反应过程依然是 CaO 颗粒中的 CaO 晶粒表面相与 \$\text{SO}\_2\$、\$\text{O}\_2\$ 等气相分子的化学反应。CaO-1、CaO-2 的脱硫反应本质都是相同的, 在 Arrhenius 公式中表现为活化能维持不变, 指前因子有所提高(见表 3)。\$\text{Ca}(\text{OH})\_2\$ 的热解温度为 \$400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}\$<sup>4)</sup>。可以推测, 将脱硫反应过程与水合反应过程分开的处理方式<sup>[4~7]</sup>依然发挥水合反应使得部分 CaO 分子从体相转移到表面相的作用。在温度低于 \$400 \text{ }^\circ\text{C}\$ 时, 经过水蒸气处理过的一次脱硫

产物(乏脱硫剂)的脱硫反应是 \$\text{Ca}(\text{OH})\_2\$ 的脱硫反应。反应历程的变化导致了脱硫反应速率的加快, 属于催化反应, 见式(5)水蒸气就是:

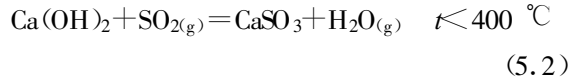
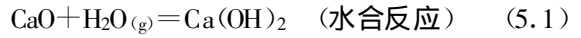
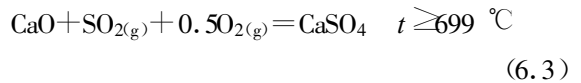
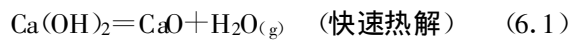


表 3 反应动力学参数汇总

样品	\$A/\text{g}^\circ \text{dm}^2 \cdot (\text{mol}^\circ \text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}\$	\$E/\text{kJ}^\circ \text{mol}^{-1}\$
CaO-1	26 615	202.8
CaO-1F	26 463	225.7
CaO-2	26 154	272.8
CaO-2F	27 057	401.0

催化剂; 当温度高于 \$400 \text{ }^\circ\text{C}\$ 时, \$\text{Ca}(\text{OH})\_2\$ 迅速分解, 新生成的 CaO 颗粒继续发生脱硫反应。这个过程就是水蒸气对于 CaO 脱硫反应的加速过程, 见式(5.1)、(6)。



### 4.2 氧化铁对 CaO 颗粒脱硫反应影响的 Arrhenius 表达

图 4 中的 CaO-1F 与 CaO-1 平行, 而且 CaO-1F 在纵轴上的截距高于 CaO-1 的截距。类似地, 图 5 中的 CaO-2F 平行于 CaO-2, 而且 CaO-2F 在纵轴上的截距高于 CaO-2 的截距, 说明 \$\text{Fe}\_2\text{O}\_3\$ 对于 CaO-1、CaO-2 的脱硫反应具有加速作用。

CaO 颗粒的表面能比较大, 细小的 CaO 颗粒之间通过聚团形成粒径更大的二次颗粒, 使 CaO 颗粒体系的能量处于最低状态。BI-ZetaPlus Zeta 电位实验结果表明 \$\text{Fe}\_2\text{O}\_3\$ 的 \$\zeta\$ 电位是 \$-6.27 \text{ mV}\$, CaO 的 \$\zeta\$ 电位是 \$+9.47 \text{ mV}\$。CaO 二次颗粒内部的作用属于范德华力, 而 \$\text{Fe}\_2\text{O}\_3\$ 粉末是一种吸附性能比较好的颗粒。将 \$\text{Fe}\_2\text{O}\_3\$ 加入 CaO 颗粒群以后, 一部分粒径较大的 CaO 二次颗粒发生破碎, 形成粒径较小的 CaO 颗粒。粒径较小的 CaO 颗粒被吸附在 \$\text{Fe}\_2\text{O}\_3\$ 周围形成新的 \$\text{CaO} \cdot \text{Fe}\_2\text{O}\_3\$ 二次颗粒。在此过程中一部分存在于粒径较大的一次 CaO 颗粒界面上的 CaO 分子转化为新的 \$\text{CaO} \cdot \text{Fe}\_2\text{O}\_3\$ 二次颗粒的表面。这个过程等效于一部分 CaO 分子从体相转移到表面相上来。从而有更多的 CaO 分子直接参与脱硫反应, 加快了脱硫反应速率。在 CaO 颗粒中加入 \$5\%\$ 的 \$\text{Fe}\_2\text{O}\_3\$<sup>[8]</sup> 并没有改变 CaO 颗粒脱硫反应的历程,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量和质量也没有发生变化。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用就是将一部分和 CaO 一次颗粒发生接触的 CaO 分子转移到表面上来, 暴露在烟气中。因此在 Arrhenius 公式上表现为活化能维持不变, 指前因子有所增加。

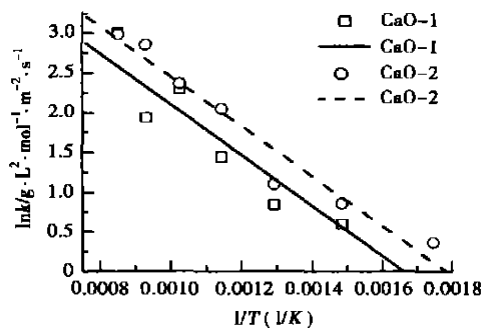


图 3 水合反应的 Arrhenius 表达

的数密度。表现在 Arrhenius 公式上, 就是指前因子的增加和活化能维持常数。

类似地, 有机化学中的一类重要的反应——相转移催化反应是通过在互不相容的两种液体中加入第三种物质<sup>[10~11]</sup>, 使分别处于两种液体中的反应物加速接触, 从而使反应迅速进行。所加入的物质称为相转移催化剂, 相转移催化的实质是增加了某一种液体中两种反应物的浓度。相转移催化反应的过程并没有改变化学反应的历程, 是一种线性增加反应速率的过程。在 Arrhenius 公式上, 也应当表现为指前因子的增加和活化能维持常数。CaO 颗粒的脱硫反应是一种气相与固体表面相之间的反应, 水蒸气(或者水)、氧化铁对脱硫反应的影响不是有机化学中的相转移催化作用。然而在 Arrhenius 公式的表达上, 水蒸气(或者水)、氧化铁颗粒对脱硫反应影响与有机化学反应中的相转移催化作用是非常类似的。

4.4 实验数据的误差分析

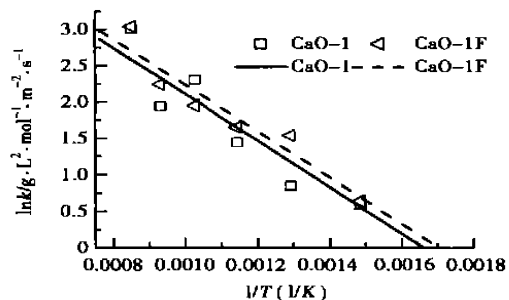


图 4 氧化铁对 CaO-1 的 Arrhenius 表达

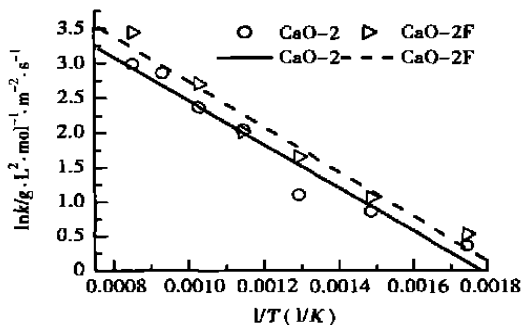


图 5 氧化铁对 CaO-2 的 Arrhenius 表达

4.3 水蒸气、氧化铁的作用机理与相转移催化作用的对比

将水合反应、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的对 CaO 脱硫反应速率的作用结果进行综合对比(见图 6)可知, 对 CaO 脱硫反应速率提高幅度从达到小的措施依次是: 1)对 CaO 先进行水合反应, 干燥研磨后再加入 5% 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 即样品 CaO-2F; 2)对 CaO 只进行水合反应、干燥、研磨, 即样品 CaO-2; 3)将 5% 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入 CaO, 即样品 CaO-1F。

归纳起来, 水合反应、氧化铁对于 CaO 颗粒的脱硫反应的作用都是通过将一部分处于体相中的 CaO 转移到表面上来, 增加了 CaO 分子与烟气中的 SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等分子的接触机会从而加速脱硫反应的。如果将 CaO 颗粒中表面上的 CaO 分子数与 CaO 颗粒总的分子数之比定义为参与脱硫反应的 CaO 分子的数密度, 水蒸气(或者水)、氧化铁对于 CaO 颗粒的脱硫反应的作用就是增加了反应的 CaO 分子

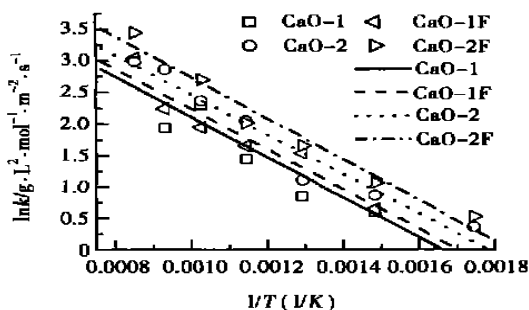


图 6 水合反应与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的作用对比

(1) 从图 3~图 6 可知, 4 种脱硫剂的实验数据具有一定的分散性。这说明 TGA 实验存在系统误

差。以图 3 为例, 如果考察 CaO-1 和 CaO-2 的实验数据所包含的区域, 则这两个区域存在比较多的重叠。这个现象说明实验数据存在一定的分散性, 而且 CaO-1、CaO-2 两个样品的  $\ln k-1/T$  直线靠得比较近。这也是指前因子提高幅度不够大的表现。所以水合反应或者氧化铁对 CaO 颗粒的脱硫反应速率的提高幅度是有限的。

(2) TGA-2100 每 3~4 秒采一个数据, 实验中有一些偶然因素也会发挥作用。所以表 3 中 CaO-2F 的活化能数据相对于 CaO-2 略有增加。实际上活化能的数量应当维持常数。

(3) 严格地讲, 脱硫反应产物中的  $\text{CaSO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  等晶体的质量比例需要经过必要的实验来确定, 这样才能基本上确定 CaO 脱硫反应的历程。再经过必要的数据处理, 得到脱硫反应的动力学数据。然而 TGA 实验的样品只有 10 mg 左右, 不易进行产物成分的定量分析。所以本文在数据处理过程中作了必要的简化。

## 5 结 论

(1) 水合反应能够在一定程度上提高 CaO 颗粒的脱硫反应速率。当温度不高于 400 °C 时, 水蒸气处理过的 CaO 颗粒的脱硫反应实际上是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的脱硫反应。当温度高于 400 °C 时, 水蒸气处理过的 CaO 颗粒的脱硫反应仍然是 CaO 的脱硫反应。由于比表面积和孔隙率的提高, 脱硫反应速率有所提高。体现在 Arrhenius 公式中, 就是指前因子的提高。

(2) 在 CaO 颗粒群中加入 5% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 可以将一部分 CaO 一次颗粒之间的界面转化为表面, 从而使 CaO 颗粒的脱硫反应的反应速率具有提高的作用。体现在 Arrhenius 公式中, 就是指前因子的提高。

(3) 相对而言, 水合反应对于 CaO 的脱硫反应速率的提高幅度要高于增加 5% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对于 CaO 的脱硫反应速率的提高幅度。同时采取上述两种措施对于 CaO 的脱硫反应速率的提高幅度最大。

(4) 尽管水合反应和氧化铁对于 CaO 的脱硫反应速率的作用不是有机化学中的相转移催化作用。但是水合反应和氧化铁对于 CaO 的脱硫反应速率

的作用和相转移催化作用在 Arrhenius 公式中的表达却非常相似。其机理都是化学反应历程没有变化, 而增加了反应物分子的接触机会。

## 参考文献:

- [1] 王志轩. 中国火电厂二氧化硫排放控制综合对策建议[J]. 中国电力, 2002, 35(1): 60-63.
- [2] 姜文来. 中国 21 世纪水资源安全对策研究[J]. 水科学进展, 2001, 12(1): 66-71.
- [3] 徐旭常, 陈昌和. 燃煤  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  防治与生态优化的策略及研究计划[J]. 科技导报, 1998(9): 3-5.
- [4] 时黎明, 徐旭常. 蒸汽活化钙基吸收剂用于干法烟气脱硫的实验研究[J]. 工程热物理学报, 1999, 20(2): 242-246.
- [5] 祁海鹰, 由长福, 王爱军, 等. 蒸汽活化改善中温烟气脱硫的机理[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(7): 119-124.
- [6] 王爱军, 祁海鹰, 由长福, 等. 蒸汽活化提高脱硫剂钙利用率的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2000, 21(6): 769-773.
- [7] 唐 庆, 徐旭常, 顾一兵, 等. 蒸汽活化对钙基脱硫剂空结构及固硫能力影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 1998, 19(3): 392-396.
- [8] 杨立寨, 祁海鹰, 由长福, 等. 氧化铁促进石灰中温烟气脱硫的机理性研究[J]. 工程热物理学报, 2002, 23(2): 241-244.
- [9] 韩德刚, 高盘良. 化学动力学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987.
- [10] MAKOZSA M, FEDORYNSKI M. Phase transfer catalysis[J]. *Catalysis Reviews*, 2003, 45(3-4): 321-367.
- [11] ALBANESE A. Liquid-liquid phase transfer catalysis: basic principles and synthetic applications[J]. *Catalysis Reviews*, 2003, 45(3-4): 369-396.

## [ 新品速递 ]

### 新型防火涂料

俄罗斯研究人员日前开发出一种新型钢结构用防火涂料。将这种防火涂料涂在厚度为 2.0~2.5 mm 的塑胶板上制成的防火材料, 可以使钢结构在 200 °C 时保持 15 min 不变形; 将这种防火涂料涂在 5~8 mm 的塑胶板上制成的防火材料, 可使钢结构在 1 000 °C 时保持 30~60 min 不变形。

(柳 哲)

燃烧过程中孔隙变化对煤粒破碎影响的研究 = **An Overview of Research Results Concerning the Impact of Pore Variation on Coal Particle Fragmentation during the Combustion of Coal** [刊, 汉] / LI Geng, XU Ming-hou, YU Dun-xi, et al (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 553 ~ 557.

Coal particle fragmentation represents a complicated physico-chemical process during the combustion of coal. The fragmentation of coal char particles may have a major impact on the combustion of coal (for example, pulverized-coal burnout time, fly ash particle diameter distribution, etc) and pollutant emissions. As a result of the relevant studies in recent years by some academics both at home and abroad it has been generally recognized that the fragmentation process is mainly determined by the porous structure of coal char, especially by the distribution of porosity of large pores. Moreover, a non-uniform heating will give rise to a non-uniform change of the porosity. When the porosity happens to be greater than a critical one, a possible fragmentation will take place. The main influencing factors of porosity change include: the heat conductivity of particles, initial porosity distribution, the inherent non-uniformity of particles, etc. **Key words:** coal particle, fragmentation, porosity, microstructure

燃气轮机涡轮后机匣温度场及应力分析 = **Temperature-field and Stress Analysis of a Gas Turbine Rear Casing** [刊, 汉] / WANG Xu, ZHANG Wen-ping (College of Power and Nuclear Engineering under the Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001), WANG Shi-an (Naval Representative Office Resident at No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036), PAN Hong-wei (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 558 ~ 561.

A finite element analysis and calculation of temperature fields and thermal stresses was conducted in connection with the rupture failure of a reinforced rib on a gas turbine rear casing. The results of calculation indicate that the root cause of the reinforced rib rupture consists in the huge temperature stresses triggered by an abrupt temperature drop on the turbine rear-casing surface. An analytical calculation was performed of the situation when a thermal insulation layer was provided on the rear-casing surface. Relevant calculations show that in the case of an unfavorable condition arising from an abrupt change in temperature the thermal insulation layer can effectively protect the turbine rear casing. **Key words:** gas turbine, turbine rear casing, temperature field, stress

带回热微型燃气轮机系统动态过程分析 = **Dynamic Process Analysis of a Recuperative Micro Gas-turbine System** [刊, 汉] / WANG Jing, CUI Guo-min, LI Mei-ling (Thermal Engineering Institute under the Shanghai University of Science & Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 562 ~ 566.

The dynamic mathematical model of a micro gas turbine was analyzed. By the use of an analytical method solved was the dynamic equation of a single-shaft gas turbine with a recuperator. A simulation has been conducted of the gas turbine load variation and shedding for the following two cases, namely, operation under a constant speed and under a variable speed. Moreover, a viable approach is proposed for the dynamic performance optimization under turbine off-design operating conditions and for an optimized turbine control process. The work described above can provide a theoretical guide for organizing the operation of practical turbine units and the rational matching of system performance parameters. **Key words:** micro gas turbine, dynamic process, analytical method, optimized control

水合反应和氧化铁对 CaO 颗粒脱硫反应作用的 Arrhenius 表达 = **Arrhenius Expression of the Effect of Hydration Reaction and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles on the Desulfurization Reaction with CaO Particles** [刊, 汉] / WANG Shi-chang, YAO Qiang, XU Xu-chang (Key Laboratory of Thermal Energy Science & Power Engineering under the Department of Thermal Engineering of Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for

Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 567 ~ 571.

The promotive role of a hydration reaction on CaO particle-based desulfurization reaction has been attributed to the activation of the hydration reaction while the promotive role of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the above-cited desulfurization reaction attributed to an increase in active core number of the CaO particles. From the viewpoint of chemical kinetics the above assertion is not sufficiently clear-cut. Through a series of TGA tests the authors have proved that the essential function of hydration activation reaction of CaO and that of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CaO particle-based desulfurization reaction consists in the enhancement of a pre-exponential factor. Moreover, a contrast analysis was conducted of the functioning mechanism of the hydration reaction and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Key words:** desulfurization reaction, hydration reaction, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO particles, Arrhenius formula, pre-exponential factor

助剂对 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烟气脱硫活性影响的初步研究 = Preliminary Study of the Effect of a Catalytic Promoter on the Activity of CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Flue Gas Desulfurization [刊, 汉] / WANG Yan, ZHANG Chao, ZHENG Chu-guang (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 572 ~ 574, 578.

Sulfur dioxide and NO<sub>x</sub> brought about by combustion processes are a main precursor of acid rain. The use of regenerative CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an integrated adsorption catalyst for the removal of sulfur dioxide and NO<sub>x</sub> has wide prospects of applications. Through the adding of various metallic salt compounds into a CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flue-gas desulfurization agent to serve as a catalytic promoter the effect of various promoters on desulfurization activation has been preliminarily investigated. In addition, with the help of physical characterization means an analysis was conducted of the internal causes, which enable these promoters to influence the desulfurization activation. **Key words:** flue gas desulfurization, copper oxide, metallic salt compound, catalytic promoter

除雾器  $\Delta P-v-d_{cr}$  选型方法研究 = A Study of the Type Selection of Mist Eliminators with the Help of a  $\Delta P-v-d_{cr}$  Method [刊, 汉] / LI Sen, ZHOU Qu-lan, XU Tong-mo, HUI Shi-en (College of Energy & Power Engineering under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 575 ~ 578.

Through a study of the separation characteristics of a mist eliminator in a wet desulfurization system the following two concepts are defined, namely, critical separated droplet diameter of a mist eliminator and critical captured droplet diameter by a cylinder. With respect to a wet desulfurization system equipped with a tubular flue-gas reheater the authors have proposed the type selection of mist eliminators by using a  $\Delta P-v-d_{cr}$  method. This method can be described as follows. A mist eliminator with the lowest flue-gas pressure drop is selected as the optimum type. The selection shall meet two requirements; i. e. the flue-gas pressure drop is less than 200 Pa and the critical separated particle diameter is smaller than the critical captured particle diameter of the flue-gas reheater tube wall. The recommended method features conciseness and clarity. It can serve as a guide during the optimized design, type selection and operating condition analysis of mist eliminators. Moreover, it also provides a standard for a comprehensive evaluation of the separation characteristics of mist eliminators. **Key words:** wet flue-gas desulfurization, mist eliminator, droplet, separation

粉煤加压气化小型试验研究 = Small-scale Experimental Research of Pulverized-coal Pressurized Gasification [刊, 汉] / REN Yong-qiang (Energy & Power Engineering Institute under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049), XU Shi-sen, XIA Jun-cang, ZHU Hong-chang (Xi'an Thermal Engineering Institute Co. Ltd., Xi'an, China, Post Code: 710032) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 579 ~ 581.

Coal gasification technology is considered a key technology employed in coal-based combined cycle power generation,