

调质石灰石分解反应速率的研究

王春波, 李永华, 危日光, 陈鸿伟

(华北电力大学 能源与动力工程学院, 河北保定 071003)

摘 要:首次对调质石灰石的分解反应速率进行了研究。研究表明, 相同温度下, 调质石灰石完成分解所需时间要小于基质石灰石。煅烧温度升高, 基质石灰石和调质石灰石完全分解时间均随之减小。随添加剂含量增多, 调质石灰石完全分解时间逐步减少。但当配比超过约 2% 之后, 调质石灰石完成分解所需时间几乎不再随配比增加而发生变化。扫描电镜能谱分析表明, 钠离子含量呈在 M-CaO 颗粒边缘位置较中心位置略高的情形。

关键词:调质脱硫剂; CaO; 煅烧; 扫描能谱; 反应速率

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

1 前言

向常规钙基脱硫剂中添加某些添加剂, 可以较大幅度地促进脱硫剂的脱硫效果, 这已经被很多研究者所证实^[1~7]。钙基脱硫剂经添加剂处理前后, 其物理特性, 主要是孔结构, 发生了很大程度的改变。而脱硫剂的孔结构又是影响其硫化效果的重要因素之一, 因此, 对其孔结构的研究, 也一直是人们关注的重点^[8~10]。由于导致孔结构出现差异的原因, 主要是由于煅烧过程中的差异, 因此, 对调质石灰石煅烧过程进行研究, 就显得尤为重要。

石灰石在发生分解的同时, 其产物 CaO 也同时经历着烧结。该过程的长短很大程度上决定了 CaO 的孔结构特性。可见, 探讨 CaO 孔结构的成因, 分解反应过程的长短是一个重要因素。反映石灰石煅烧过程快慢的参数, 主要是完全分解时间。在本文的研究中, 就影响钠盐调质石灰石煅烧特性的一些主要参数, 如添加剂/石灰石配比、煅烧温度等进行了探讨。

2 实验样品及仪器

2.1 实验用石灰石的化学组成及制备

收稿日期: 2005-10-09; 修订日期: 2006-04-27

基金项目: 电力行业青年科技促进费基金资助项目(SPKQJ02-07); 华北电力大学博士学位基金资助项目(09310015)

作者简介: 王春波(1973-)男, 河北唐山人, 华北电力大学副教授。

石灰石平均粒径 31.4 μm。调质石灰石的制备方法为: 将石灰石浸泡于特定 Na₂CO₃/石灰石质量配比的 Na₂CO₃ 溶液中 48 h, 然后置于干燥箱中 80 °C 下恒温干燥, 直至水分完全蒸发, 即可得需要样品。期间没有添加剂的损失。

表 1 石灰石化学成份 (%)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgCO ₃	CaCO ₃
0.12	0.24	0.09	3.17	96.38

2.2 仪器及方法

采用 BJ-2 型差热天平进行石灰石的煅烧实验。实验时, 将热天平温度升到指定温度时再将样品放入其中。煅烧气氛为 8%O₂, 8%CO₂, N₂ 作为平衡气氛。脱硫剂断面元素分析分布采用 SEM 扫描能谱法。为以后叙述方便, 用 M-CaO 表示调质石灰石煅烧后产物。

3 实验结果及分析

3.1 完全分解时间

普通石灰石随煅烧温度的升高其完全分解时间变短。对于钠盐调质石灰石, 煅烧温度和完全分解时间是否还存在类似的关系, 以及钠盐添加量的多少会在多大程度上影响石灰石的分解过程, 还缺乏关于这些问题的研究。煅烧温度和调质石灰石完全分解时间的关系见图 1。

在图 1 中, N-CaCO₃ 代表基质石灰石, M-CaCO₃ 代表调质石灰石。在所研究的温度范围内, 相同温度下, 调质石灰石完成分解所需时间要小于基质石灰石的完全分解时间。煅烧温度升高, 基质石灰石和调质石灰石完全分解时间均随之减小。二者的完全分解时间随温度升高表现出类似的趋势: 初始时

下降的较为迅速, 之后则越来越平缓。固体分解反应的決定因素包括外部因素和内部因素。外部因素如温度、气相压力、预处理(掺杂、研磨等); 内在因素有能量因素等(固体物质的组成、化学性质等)。

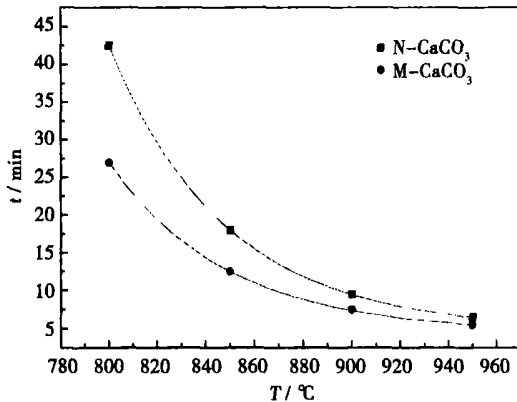


图 1 基质石灰石和 2% 配比调质石灰石完全分解时间

一般认为, 固体分解反应最初发生在某一些局部的点上, 随后相邻近的星星点点的分解产物聚积成一个个新物相的核, 然后核周围的分子继续在核上发生接口反应, 直到整个固相分解。晶体中容易成为初始反应核心的地方称为晶体的活性中心, 它总是位于晶体结构中缺少对称性的地方, 例如: 晶体中那些存在着点缺陷、位错、杂质的地方, 容易成为分解反应核心的因素, 都属于所谓的局部化学因素。因而, 通过某些方法增加这些局部化学因素, 可促进固相的分解反应。

本研究中调质石灰石的制备方法为化学溶液法。以这种方法制得的调质石灰石, 颗粒表面以及内孔表面会覆盖一层 Na_2CO_3 。在煅烧过程中, Na_2CO_3 分子或其处于熔融态时产生的游离态离子, 会成为分解反应的活性中心。由于调质石灰石相对于基质石灰石增加了这种局部化学因素, 从而加快了其分解反应的发生, 使完全分解时间变短。这就是调质石灰石比基质石灰石具有更短完全分解时间的原因。

随煅烧温度升高, 两种石灰石均呈现出完全分解时间变短的趋势。这是由于, 核的形成以及核的生长和扩展速度, 决定了固相分解反应的动力学。温度在很大程度上决定着新生 CaO 核的形成及生长速度。温度越高, 越有利于核的形成及发展。图 1 还表明, 随温度升高, 两种石灰石完全分解时间的

差距逐步减小。这说明随煅烧温度升高, 作为影响石灰石分解的外部因素—温度起到越来越重要的作用, 并逐渐对石灰石的分解反应影响占了主导地位, 而添加剂对石灰石分解反应的作用程度相对降低。

3.2 添加剂含量对完全分解时间的影响

上述研究表明, 钠盐添加剂是通过增加反应活性中心的方式来影响石灰石分解反应速率, 那么, 调质石灰石中含有的添加剂量不同时, 就有可能具有不同的分解速率。为了分析钠盐添加量对调质石灰石完全分解时间的影响, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度下, 对不同配比调质石灰石的完全分解时间进行了实验, 结果见图 2。

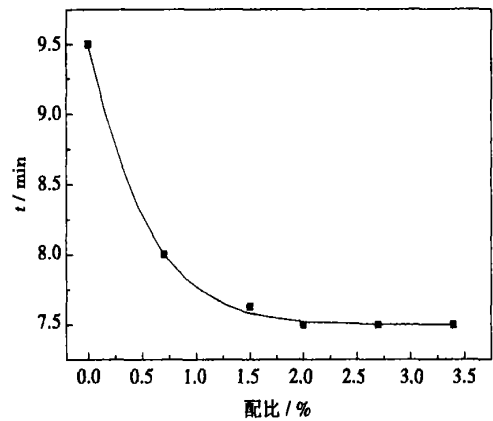


图 2 不同配比调质石灰石 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下完全分解时间

在图 2 中, 横坐标“0.0%”表示未使用添加剂, 即代表基质脱硫剂。图 2 表明, 随添加剂含量增多, 调质石灰石完全分解时间逐步减少。但当配比超过约 2% 之后, 调质石灰石完成分解所需时间几乎不再随配比增加而发生变化。其原因作如下解释, 核的形成以及核的生长和扩展速度, 决定了固相分解反应的动力学。晶体中活性中心的多少, 又决定着成核速度及其增长。调质石灰石分解反应的活性中心, 来源于无机盐熔融态时产生的游离态离子。石灰石中的钠盐含量越多, 在高温下生成的游离态离子也越多。因而随着石灰石中所含无机盐量的增多, 石灰石煅烧过程中也就会形成更多的活性中心, 从而有助于其分解加快, 具有更短的完全分解时间。但石灰石中活性中心的增多并不与其中所含添加剂量的多少一直成比例关系。其原因为: 石灰石颗粒近似于一致密的球体。对于调质石灰石, 钠盐将主要分布于颗粒表面。由于石灰石颗粒表面面积很有限, 当颗粒表面的钠盐过多时, 更多的钠盐显然无助

于形成更多的活性中心。而且,石灰石颗粒表面上钠盐过多时,会形成团聚体,这不利于其成为活性中心^[11]。另外,调质石灰石中所能“溶解”的钠盐含量还有一个固溶度的限制。也就是说,当添加到调质石灰石中的钠盐量超过其固溶度时,更多的钠盐不再对石灰石的化学反应特性产生影响。

3.3 M-CaO 颗粒断面元素分布扫描能谱分析

前面的研究已表明,2%钠盐/石灰石质量配比调质石灰石于900℃下煅烧所得M-CaO非常具有代表性,因此,选定该工况的M-CaO进行了扫描分析。颗粒断面的微观形貌以及利用SEM进行扫描分析时选定的点、线位置如图3所示。

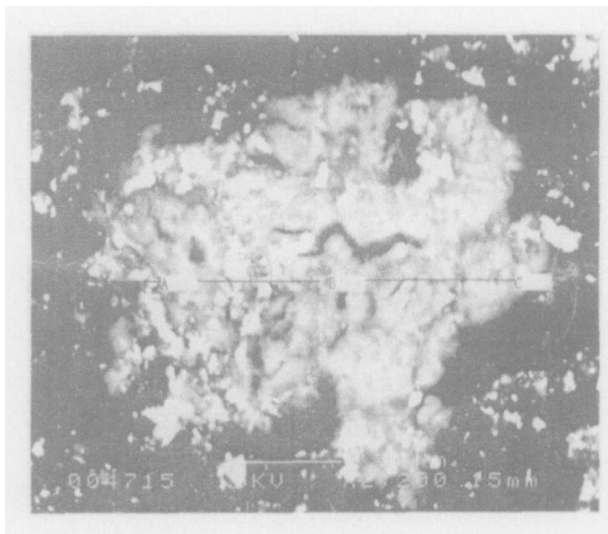


图3 M-CaO 颗粒断面形貌照片及扫描点、线位置

图3中M-CaO颗粒断面上A、B、C 3点的元素分析结果见表2。

表2 A、B、C 3点元素点分析数据 (wt%)

	部 位		
	A	B	C
O	27.82	27.99	28.22
Na	1.87	1.05	1.91
Ca	70.31	70.96	69.87

由于基质石灰石中并不含钠元素,因此上表所示M-CaO中的Na只能是由于所添加的钠盐引入的。表2表明,Na元素在颗粒断面上并不是非常均匀地分布,而是呈现在颗粒边缘位置含量略高,中心位置相对较低的态势。产生这种情形的原因为:石灰石颗粒近似可以理解为一致密球体。对于本研究

中用化学溶液法制备的调质石灰石,钠盐将主要分布于石灰石颗粒表面。在调质石灰石的煅烧过程中,高温下钠盐将游离出大量的Na⁺。石灰石的分解过程可理解为一缩核反应过程。在该反应过程中,Na⁺一边随反应的进行向颗粒中心扩散,一边进入到已生成的M-CaO晶格中。在石灰石完成分解的这段时间内,钠离子在颗粒内扩散的速度还不能保证其在整个M-CaO颗粒内分布完全均匀,因此出现钠离子含量在M-CaO颗粒边缘位置较中心位置略高的情形。

图4为M-CaO颗粒断面的元素线扫描图谱。由该图谱,可进一步观察各元素在整个颗粒断面上的分布态势。该图所示的Na元素分布态势,进一步验证了前面颗粒断面元素点扫描的结果,即Na元素在断面上的分布呈边缘高,中间低的态势。

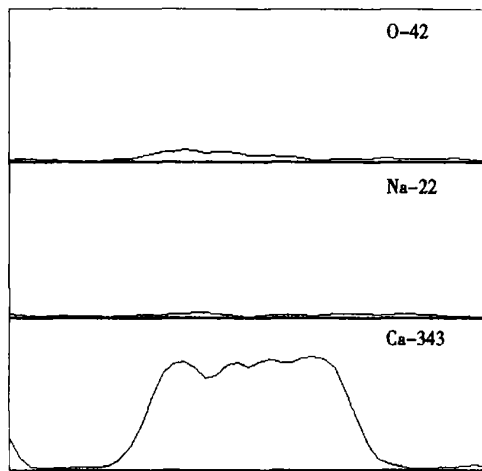


图4 颗粒断面元素线扫描图谱

在本研究中,Na⁺在M-CaO颗粒断面上的分布态势能够代表空位缺陷浓度在颗粒内的分布态势。因此,由上述M-CaO颗粒断面元素点扫描及线扫描结果,可得出如下结论:空位缺陷分布于整个M-CaO颗粒中,但其浓度的分布并不是完全均匀,而是呈边缘高中间相对低些的情形。这对于我们前面的研究也是一个重要的补充^[5~7]。

4 结 论

(1) 相同温度下,调质石灰石完成分解所需时间要小于基质石灰石的完全分解时间。这是由于调质石灰石相对于基质石灰石增加了分解反应的活性中心,从而加快了其分解反应的发生。

(2) 煅烧温度升高, 基质石灰石和调质石灰石完全分解时间均随之减小。温度在很大程度上决定着新生 CaO 核的形成及生长速度。温度越高, 越有利于核的形成及发展。

(3) 随添加剂含量增多, 调质石灰石完全分解时间逐步减少。但当配比超过约 2% 之后, 调质石灰石完成分解所需时间几乎不再随配比增加而发生变化。其原因为: 石灰石颗粒近似于一致密的球体, 钠盐将主要分布于颗粒表面, 这一点由 SEM 扫描电镜分析得到证明。

参考文献:

- [1] KIRCHGESSNER DAVID A. Structural changes in surfactant-modified sorbents during furnace injection[J]. *AICHE J*, 1989, 35: 500—506.
- [2] EI JI SASAOKA, NORIMA SADA. Preparation of macroporous lime from natural lime by swelling method with acetic acid for high-temperature desulfurization[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 3943—1949.
- [3] PAOLO DAVINI. An investigation of the influence of sodium chloride on the desulphurization properties of limestone[J]. *Fuel*, 1992, 71: 831—834.
- [4] JUAN ADÁNEZ. Study of modified calcium hydroxides for enhancing SO₂ removal during sorbent injection in pulverized coal boilers[J]. *Fuel*, 1997, 76: 257—265.
- [5] WANG CHUN BO. The investigation on sulfation of modified Ca-based sorbent[J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 79: 121—133.
- [6] WANG CHUN BO. An investigation on sulfation mechanisms of Ca-based sorbent modified by sodium salt[J]. *Dev Chem Eng Mineral Process*, 2002(10): 647—657.
- [7] 王春波, 陈鸿伟. 调质钙基脱硫剂硫化特性研究[J]. *中国电机工程学报*, 2004, 24(12): 238—242.
- [8] 祁海鹰, 由长福. 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): 153—156.
- [9] 刘煜, 孟令县. 多孔氧化钙孔结构特征的数学描述与分析[J]. *中国电机工程学报*, 2002, 22(7): 145—149.
- [10] 陈鸿伟, 吉云, 王春波, 等. 石灰石颗粒煅烧特性的模拟与分析[J]. *电站系统工程*, 2004, 20(6): 12—14.
- [11] 叶瑞伦. 无机材料物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984.

(何静芳 编辑)

新技术 新产品

老式蒸汽装置改造成联合循环装置

《Gas Turbine World》2005 年 9~10 月号报道, 新加坡 Senoko Power 有限公司最近完成了一个大规模的工程项目, 把由已接近其有效寿命结束的三台 120 MW 烧油锅炉驱动的一个老式蒸汽装置改造成联合循环装置。

拆除老的锅炉, 用燃气轮机和余热锅炉代替它们, 并修改现有的汽轮机, 以便以更高的蒸汽条件和流量运行。

以天然气作为燃料, 使原来燃油装置的 360 MW 发电容量增加至三倍到联合循环运行的 1 080 MW。

使效率从老装置的 30% 提高到以联合循环运行方式的 56% (以天然气作为燃料) 或 51.4% (以馏出油作为燃料)。

以天然气作为燃料, 在没有选择催化还原的情况下, 重新匹配动力装置的 NO_x 排放被限制到小于 10 mg/kg。

预制的热交换器模块是在工厂组装好的, 并在发运前进行水压试验。

每个模块是由被安装在支承板上并连接到每端处集箱的平行的管子组成, 在现场只需要对最终的集箱一到一集箱的连接进行焊接。

CMI 制定的对余热锅炉详细的三维模拟有助于配置并解决接口问题。

(吉桂明 供稿)

id two-phase flow in the circulating fluidized bed desulfurizer of a built-in separator by using a gas-solid two-phase dual-fluid model in conjunction with particle dynamics theory. Through the simulation, the particle- and gas phase velocity as well as the concentration radial distribution inside the desulfurizer has been obtained. By employing a FFT (Fast Fourier Transform) method, the amplitude chart of particle mass-flow rate was analyzed. The results show that by using the numerical simulation method one can accurately forecast the separation efficiency of the desulfurizer under the condition of different internal components. The function of the built-in separator is conducive to intensifying internal circulation and reducing the load of external dust-removal equipment. Under the condition of pneumatic transport, the flow within the desulfurizer assumes a core annular structure, which is favorable for preventing fouling on wall surfaces and enhancing the operating stability of the desulfurizer. The simulation results are basically in agreement with the experimental ones, thus laying a solid basis for the simulation of chemical reactions. **Key words:** circulating fluidized bed, desulfurizer, particle dynamics theory

循环浆液 pH 值对湿法烟气脱硫过程的影响 = **The Impact of the pH Value of Circulating Slurry on a Wet Flue-Gas Desulfuration Process** [刊, 汉] / DU Qian, MA Chun-yuan, DONG Yong (Energy Source and Power Engineering College under the Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061), WU Shao-hua (Energy Source Science and Engineering College under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(5). — 491 ~ 495

In a limestone-gypsum wet desulfuration system the pH value of circulating slurry is an important parameter that affects the performance of the desulfuration system. By using a parallel-flow orderly falling-film type wet desulfuration device, an experimental study was performed of the impact of the pH value of the circulating slurry on a limestone-gypsum wet desulfuration process. The experimental results indicate that a higher pH value of the circulating slurry will contribute to a higher desulfuration rate. However, the content of limestone in the slurry will undergo an increase accordingly. When the pH value of the slurry in the circulating channel is greater than 6.0, the content of limestone in the slurry will rise drastically. If the above pH value is less than 4.8, however, the desulfuration rate will markedly drop. Summing up the effect of the pH value of the circulating slurry on desulfuration rate and limestone content, one can conclude that the rational pH value of the slurry in the circulating channel should range from 4.8 to 6.0. **Key words:** wet flue gas desulfuration, desulfuration rate, limestone, pH value

调质石灰石分解反应速率的研究 = **A Study of the Decomposition Reaction Rate of a Modified Limestone** [刊, 汉] / WANG Chun-bo, LI Yong-hua, WEI Ri-guang, et al (Energy Source and Power Process College under the North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(5). — 496 ~ 499

A study of the decomposition reaction rate of a modified limestone was conducted by the authors for the first time. The results of the study indicate that under a same temperature, the time required for the modified limestone to complete a decomposition is less than that required for host limestone. With a rise in calcination temperature, the time necessary for a complete decomposition of both the host limestone and modified one will become shorter accordingly. With an increase in the content of additives, the time required for a complete decomposition of the modified limestone will gradually decrease. If the ratio of additives exceeds about 2%, however, the time required for completing the decomposition reaction of the modified limestone will remain almost unchanged, irrespective of any increase in the ratio of the additives. An energy spectrum analysis carried out by using a sweep electron microscope (SEM) shows that the content of sodium ion at the rim of M-CaO is slightly higher than that at the center location. **Key words:** modified desulfuration agent, CaO, calcination, sweep electron microscope (SEM), energy spectrum, reaction rate