

石灰石分解特性及微观结构迁移规律研究

陈鸿伟 陈江涛 危日光 索新良

(华北电力大学 能源动力与机械工程学院 河北 保定 071003)

摘 要: 采用自建的热重分析仪进行石灰石煅烧分解的热重实验,得到了温度、煅烧气氛及粒径对石灰石分解过程的影响规律,利用扫描电镜(scanning electron microscopy ,SEM)和比表面积及孔隙度分析仪重点考察了解析过程中煅烧产物微观结构的迁移变化规律。研究表明: 温度是影响石灰石煅烧的关键因素,温度越高,反应越快; CO₂ 分压和粒径的增大对石灰石分解反应有一定的抑制作用; 石灰石煅烧产物比表面积和比孔容随煅烧时间的延续快速增加。超过完全分解时间继续煅烧,煅烧产物产生烧结,比表面积和比孔容减小; 原始石灰石几乎为无孔形态,随着煅烧过程的进行,微孔、中孔和大孔出现,呈双峰结构分布,煅烧开始至 2.5 min 时段内中孔增长较多,2.5 ~ 6.5 min 时段内微孔和大孔快速生成,烧结导致孔的数量减少。

关 键 词: 石灰石; 燃烧反应; 分解特性; 微观结构

中图分类号: TK16

文献标识码: A

引 言

石灰石分解的早期研究主要针对脱除化石燃料燃烧过程中产生的 SO_x^[1-2]。近些年来,温室气体 CO₂ 的收集和回收成了目前大家关注的焦点。利用天然钙基材料循环煅烧/碳酸化反应直接在煤燃烧过程中分离 CO₂ 是目前最低廉和最有效的 CO₂ 捕捉方式之一,受到了各国学者的普遍重视^[3-5]。

石灰石煅烧反应是脱硫和脱碳的前提,间接决定了后续脱硫和脱碳的效果。从宏观角度来讲,影响石灰石煅烧反应的因素主要有温度、煅烧气氛以

及粒径等;从微观方面来说,煅烧产物 CaO 的微观结构才是决定后续反应的关键因素。目前,关于石灰石煅烧产物 CaO 的微观结构一些学者已经展开研究。李英杰等人对不同循环次数的煅烧产物 CaO 的微观结构变化特性进行了研究^[6],王宏等人对 O₂/CO₂ 方式下钙基吸收剂在脱硫过程中微观结构变化特性进行了研究^[7],课题组王春波等人对钙基吸收剂产物 CaO 孔径分布进行了模拟^[8]。

总之,石灰石煅烧产物微观结构的研究较少,而且主要集中于不同循环次数的 CaO 微观结构的研究,关于石灰石煅烧过程中微观结构迁移变化特性的研究鲜有报道。本研究在上述学者和课题组长期对石灰石脱硫和脱碳观察的基础上,从宏观和微观两方面对石灰石煅烧反应进行研究,明确了石灰石煅烧过程中微观结构的迁移变化规律,为提高脱硫、脱碳效果提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验样品为保定天然石灰石,经破碎和筛分,取粒度在 48 ~ 62 μm 区间的颗粒。试样分析前在 105℃ 下干燥至恒重,然后置于干燥器中冷却至室温密封保存。样品中所含的化学成份采用 X 射线原子荧光光谱仪(XRF ,EAGLE III 型) 进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 石灰石样品化学成份分析(%)

Tab. 1 Analysis of the chemical composition of limestone samples(%)

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SrO	MnO	SO ₃	LOI*
49.70	3.45	2.31	0.74	0.56	0.22	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02	42.85

* LOI 为烧失量。

收稿日期: 2012 - 05 - 10; 修订日期: 2012 - 07 - 11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50876030) ; 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(11MG46)

作者简介: 陈鸿伟(1965 -), 男, 重庆人, 华北电力大学教授, 博士。

1.2 石灰石煅烧实验

采用自建的热重分析仪对样品的煅烧特性进行分析,实验装置如图 1 所示。热重分析仪称重范围 $\pm 200\text{ g}$,测温范围 $0 \sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$,灵敏度为 0.1 mg ,重复性实验误差 $\pm 1\%$,满足实验精度要求。试样的热重数据由系统软件自动实时记录和保存,通过后续的数据处理软件得到转化率 $x-t$ 曲线。实验在常压下进行,采用等温法,每次取用 $(0.3 \pm 0.02)\text{ g}$ 样品,煅烧气氛总流量 $1\ 000\text{ mL/min}$ 。实验过程如下:首先从热重分析仪底部通入 N_2 排出石英管中的空气,然后打开温控仪升温至设定温度,此时按照需要调节 N_2 和 CO_2 质量流量计,使 CO_2 与 N_2 以设定的配比混合后通入煅烧反应区,最后放样品于坩埚内开始实验。

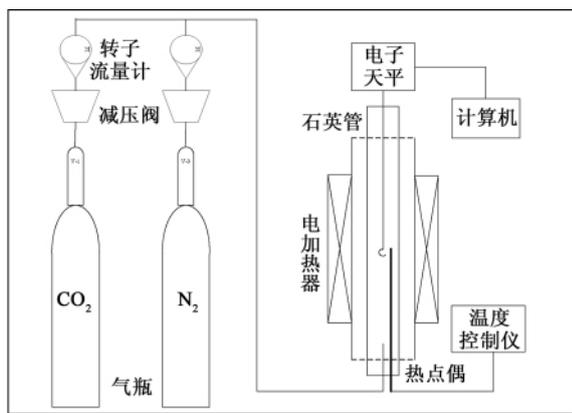


图 1 实验装置图

Fig. 1 Test rig drawing

根据下式计算石灰石煅烧转化率:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_a} \quad (1)$$

式中: m_0 —反应前样品的质量 g ; m_t —反应进行 t 分钟后样品的质量 g ; m_a —样品完全煅烧后的质量 g 。

1.3 石灰石微观结构分析实验

采用美国 Micromeritics 公司 Tristar II 3020 全自动比表面积及孔隙度分析仪对不同煅烧时间的样品在液氮饱和温度 (77 K) 下进行静态等温吸附测量,根据吸附/脱附曲线采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法计算样品的比表面积,采用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法得到样品的比孔容和孔容分布。为了更直观的比较不同煅烧时间样品表面结构的差异,引入扫描电镜 (SEM, JSM-7500F) 对样品形貌进行直接放大照相分析。为了便于对不同时间段内取样分析,每次取用 $0.5 \pm 0.02\text{ g}$ 样品进行煅烧实

验,其它煅烧条件不变。

2 实验结果与讨论

2.1 石灰石分解特性分析

2.1.1 煅烧温度对石灰石分解特性的影响

图 2 为石灰石在纯氮气氛围下随温度变化时的煅烧转化率曲线。由图可知,随着煅烧温度的提高,分解反应速率不断提高,完全分解时间相应减少。 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 完全分解时间为 37 min 左右, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 则缩短为 7.5 min ,当温度进一步提高至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时,完全分解时间仅为 2.25 min 。可见,温度是影响石灰石煅烧分解的关键因素。这是因为石灰石煅烧反应为吸热反应,反应温度越高,反应速率越快,反应结束时间相应缩短。考虑到反应速率、完全分解时间及高温烧结等因素,石灰石合理的煅烧温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

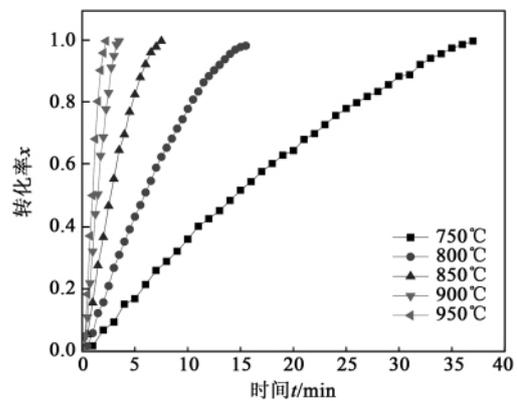


图 2 温度对石灰石煅烧转化率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the calcination conversion rate of limestone

2.1.2 煅烧气氛对石灰石分解特性的影响

图 3 为石灰石在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度下 CO_2 分压比变化时煅烧特性曲线,其中 N_2 为平衡气体。由图可知,随着 CO_2 分压比的增加,煅烧反应速率逐渐减少,完全分解时间增加,说明煅烧氛围中 CO_2 分压比越大,对煅烧反应抑制作用越强。另外, CO_2 分压比小于等于 60% 时, CO_2 对煅烧反应的抑制作用较小,这是因为煅烧温度较高,远大于此时 CO_2 浓度所对应的起始分解温度;而当 CO_2 分压比进一步增大至 80% 时,石灰石的起始分解温度提高,分解能力逐渐减弱,分解时间延长^[9]。

2.1.3 粒径对石灰石分解特性的影响

图 4 为不同粒径的石灰石在纯氮气氛围下

850℃ 煅烧温度下煅烧转化率曲线。如图 4 所示, 粒径对石灰石分解也有一定的影响。反应的初期粒径对煅烧反应速率的影响较小, 中后期粒径对煅烧转化率的影响开始出现, 表现为随着颗粒半径的减小, 煅烧反应速率相应提高, 所需的完全分解时间相应缩短。究其原因: 在反应的初期, 主要由化学反应控制, 反应速率较快, 粒径对分解快慢的影响较小; 而在中后期, 粒径的增大使 CO₂ 扩散阻力增大, 导致粒径增大时分解速度减慢。

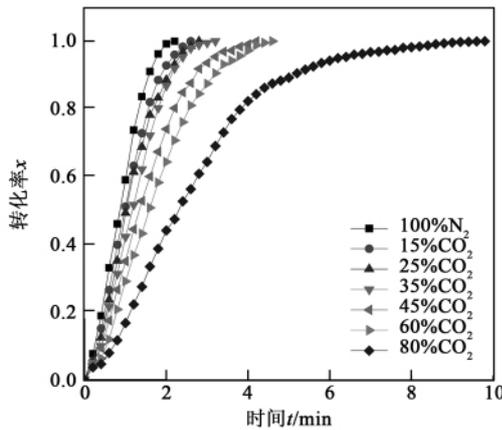


图 3 CO₂ 分压比变化对石灰石煅烧转化率的影响
Fig. 3 Effect of the change of CO₂ pressure component on the calcination conversion rate of limestone

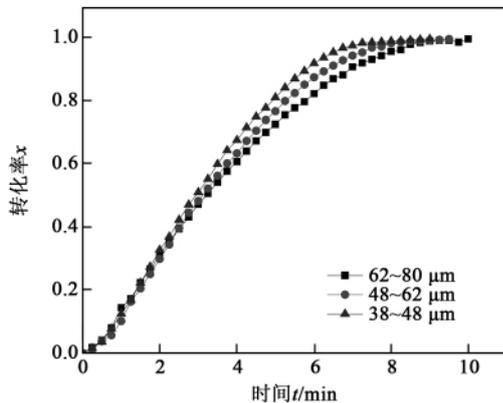


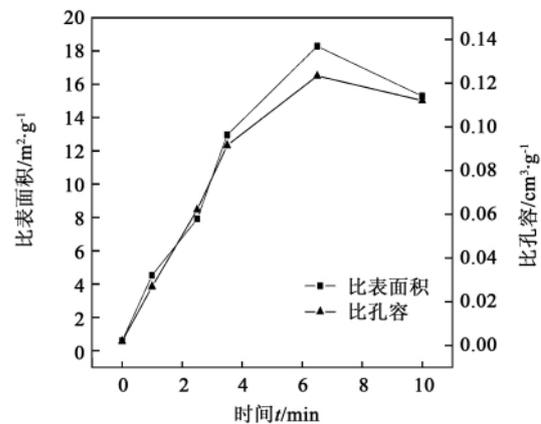
图 4 粒径对石灰石煅烧转化率的影响
Fig. 4 Effect of the partial diameter on the calcination conversion rate of limestone

2.2 石灰石微观结构迁移特性分析

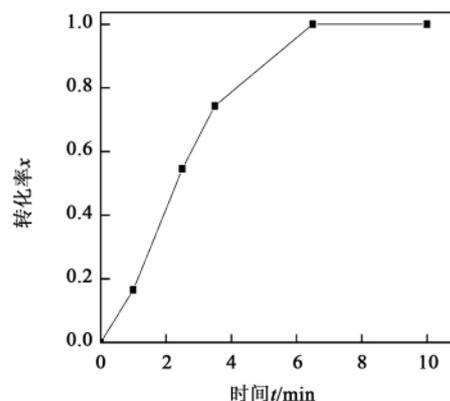
2.2.1 比表面积及孔隙度分析

比表面积反映了气固反应接触面的大小, 而比孔容体现了气体分子扩散空间的大小。因此, 比表面积和比孔容是表征 CaO 捕捉 CO₂ 能力的重要参

数。选择纯氮气气氛下 900℃ 煅烧工况进行煅烧取样分析, 微观结构分析结果如图 5 和图 6 所示。由图 5 可知, 石灰石在煅烧前比表面积和比孔容均较小, 接近零; 随煅烧时间的增加, 转化率相应增加, 比表面积和比孔容也随着增加, 且增加的趋势相近。煅烧 1 min, 石灰石转化率为 16.6%, 而比表面积和比孔容相对初始石灰石分别增长 7.6 倍和 13.7 倍; 煅烧 6.5 min 时, 石灰石完全分解且未产生烧结, 比表面积和比孔容相对原始石灰石分别增长 30.5 倍和 62.7 倍。而当煅烧至 10 min 时, CaO 产生烧结, 比表面积和比孔容有所损失, 分别减少为最大比表面积和比孔容的 83.6% 和 90.9%。可见, 合理的安排煅烧时间, 既满足石灰石完全煅烧, 又避免烧结的产生, 才能实现石灰石煅烧而得的 CaO 具有最大的比表面积和比孔容。



(a) 比表面积和比孔容



(b) 比表面积和比孔容的煅烧转化率

图 5 石灰石不同煅烧时间产物的比表面积和比孔容

Fig. 5 Specific surface areas and pore volumes of the calcined product of limestone at various times

孔容分布显示了不同大小空隙所占的孔容, 孔

容分布的研究可以更好地显示石灰石煅烧过程中孔结构的变化情况。据国际纯粹与应用化学联合会孔径尺寸的分类,孔径小于 2 nm 为微孔,介于 2 ~ 50 nm 为中孔,大于 50 nm 为大孔^[10]。微孔提供反应的巨大内表面,中孔是进入微孔的主通道,大孔为输送反应组分的粗通道。如图 6 所示,CaO 的空隙主要由中孔和大孔构成,存在一定量的微孔;其孔容分布呈双峰结构,第一峰分布在 1.7 ~ 10 nm 内,第二峰分布在 10 ~ 80 nm 内。随着石灰石煅烧时间的不同,石灰石煅烧产物的孔容分布有规则的变化。原始的石灰石基本上为无孔形态,煅烧 1 min 后,双峰凸显,微孔、中孔和大孔出现,相比之下中孔数量较多,但 3 种孔的总体数量较少,此时煅烧产物的比表面积和比孔容较小;煅烧 2.5 min 后,第一峰变化不大,而第二峰的峰值迅速提高,说明中孔急剧形成,促使比表面积和比孔容增大;煅烧 3.5 min 后,第一峰峰值相应提高,而第二峰的峰值明显地向更大孔径方向移动,比表面积和比孔容进一步增大;煅烧至 6.5 min 时,石灰石完全分解,第一峰和第二峰峰值均达到最大,说明 CaO 的空隙基本形成,比表面积和比孔容达到最大值。进一步煅烧至 10 min 时,CaO 产生烧结,第一峰和第二峰的峰值减少,微孔和部分中孔融合形成大孔或者连为一体导致孔消失,最终导致比表面和比孔容减小。由于微孔提供了较大的比表面积,所以微孔的消失导致比表面积相对比孔容损失更多。

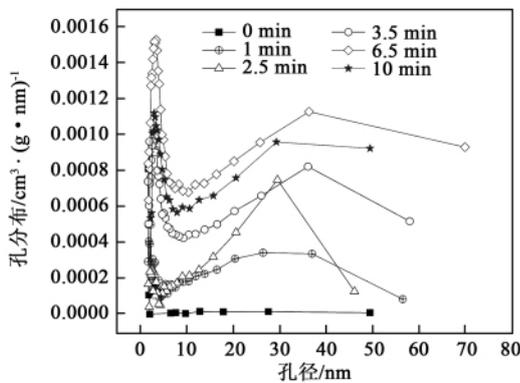


图 6 石灰石不同煅烧时间产物的孔容分布
Fig. 6 Pore volume distribution of the calcined product of limestone at various times

2.2.2 扫描电镜分析

扫描电镜分析能直观地展现不同煅烧时间产物的孔隙形态变化,通过联合比表面积及孔隙度分析

能全面地分析石灰石煅烧过程微观结构迁移规律变化。扫描电镜分析实验工况与比表面积及孔隙度分析实验工况相同。如图 7 所示,石灰石在未煅烧前为片层状或大颗粒状,几乎看不到孔的存在。煅烧 1 min 后,一定量的孔出现,以中孔居多;煅烧 2.5 min 微孔出现,中孔进一步增多,孔的总量增加;煅烧 3.5 和 6.5 min SEM 图像相似,此时煅烧产物具有丰富的孔隙,各种类型的孔存在,以中孔和大孔居多,各孔道连接成网状,颗粒表面比较粗糙和复杂。相比煅烧 6.5 min,煅烧 10 min 产物的孔隙出现了一定的融合,烧结现象出现,孔的数量有一定的减少。

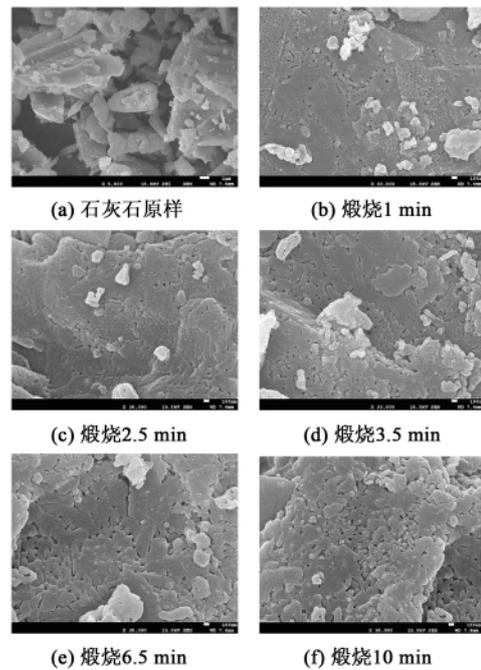


图 7 不同煅烧时间的产物 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of the calcined product of limestone at various times

3 结 论

对石灰石的煅烧反应影响因素和煅烧过程产物微观结构的变迁规律进行深入研究,主要结论如下:

- (1) 温度是影响石灰石煅烧反应的关键性因素,煅烧温度越高,分解反应越快,石灰石合理的煅烧温度为 900℃ 左右。煅烧气氛中 CO₂ 的存在,对石灰石煅烧反应有一定的抑制作用,CO₂ 分压越大,抑制作用越强。粒径对石灰石分解反应的影响主要

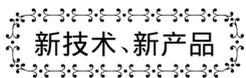
体现在反应的中后期,随着粒径的增大,分解反应减慢。

(2) 通过扫描电镜图像直观分析和比表面积及孔隙度定量分析可知:石灰石煅烧产物比表面积和比孔容随煅烧时间的延续快速增加,超过完全分解时间继续煅烧,煅烧产物产生烧结,比表面积和比孔容减小。原始石灰石几乎为无孔形态,煅烧产物 CaO 的空隙主要由中孔和大孔构成,其孔容分布呈双峰结构。随着煅烧过程的进行微孔、中孔和大孔出现,煅烧开始至 2.5 min 时段内中孔增长较多,2.5~6.5 min 时段内微孔和大孔快速生成,烧结导致微孔基本消失,中孔的数量减少。

参考文献:

- [1] 汤龙华,赵长遂,侯栋歧.石灰石颗粒在高温气流中热解脱硫过程的研究[J].动力工程,1997,17(6):62-68.
TANG Long-hua,ZHAO Chang-sui,HOU Dong-qi. Study of the pyrolytic desulfurization process of limestone particles in a high temperature gas flow [J]. Power Engineering,1997,17(6):62-68.
- [2] 董建勋,李振中,冯兆兴等.石灰石炉内高温煅烧脱硫及产物活性的实验[J].动力工程,2004,24(5):711-715.
DONG Jian-xun,LI Zhen-zhong,FENG Zhao-xing,et al. Test of the in-furnace high temperature calcination desulfurization and the activity of the product of limestone [J]. Power Engineering,2004,24(5):711-715.
- [3] Abanades J C,Anthony E J,Wan G J,et al. Fluidized bed combustion systems integrating CO₂ capture with CaO [J]. Environ Sci Technol,2005,39(8):2861-2866.
- [4] Salvador C,Lu D,Anthony E J,et al. Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment [J]. Chem Eng J,2003,96(3):187-195.
- [5] Stanmore B R,Gilot P. Review calcinations and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration [J]. Fuel Process Technol,2005,86(16):1707-1743.
- [6] 李英杰,赵长遂,陈惠超.循环煅烧/碳酸化反应中 CaO 微观结构变迁特性[J].东南大学学报(自然科学版),2009,39(2):262-269.
LI Ying-jie,ZHAO Chang-sui,CHEN Hui-chao. Variation characteristics of the microscopic structure of CaO in circulating calcination/carbonic acidization reaction [J]. Journal of Southeast University(Natural Science Edition),2009,39(2):262-269.
- [7] 王宏,张礼知,陆晓华,等. O₂/CO₂ 方式下钙基吸收剂在脱硫过程中微观结构变化的研究[J].工程热物理学报,2001,22(1):127-130.
WANG Hong,ZHANG Li-zhi,LU Xiao-hua,et al. Study of the change in microscopic structure of calcium-based absorbents during the desulfurization process under the O₂/CO₂ mode [J]. Journal of Engineering Thermophysics,2001,22(1):127-130.
- [8] 王春波,李永华,危日光,等.钙基吸收剂煅烧过程中产物 CaO 孔径分布的模拟[J].动力工程,2007,27(4):625-629.
WANG Chun-bo,LI Yong-hua,WEI Ri-guang,et al. Simulation of the pore diameter distribution of the product CaO during the calcination process of calcium-based absorbents [J]. Power Engineering,2007,27(4):625-629.
- [9] 尚建宇,宋春常,王春波等.石灰石煅烧及其产物碳酸化特性的试验研究[J].动力工程,2010,30(1):47-52.
SHANG Jian-yu,SONG Chun-chang,WANG Chun-bo,et al. Experimental study of the carbonic acidization characteristics of the limestone and its product during its calcination [J]. Power Engineering,2010,30(1):47-52.
- [10] 徐如人,庞文琴.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004:145-148.
XU Ru-ren,PANG Wen-qin. Molecular sift and porous material chemistry [M]. Beijing: Science Press,2004:145-148.

(陈滨编辑)



新技术、新产品

燃气轮机驱动的 2 艘新战舰

据《Gas Turbine World》2012 年 5-6 月刊报道,Rolls-Royce 公司已获得一份合同,为美国海军 LCS(濒海战斗舰)两艘新舰提供动力和推进系统。

设计在近海战斗区域航行,每艘 LCS 将配备 2 台 36 MW MT30 燃气轮机,驱动 4 台大型 MK1 喷水推进器,使该舰能达到超过 74 km/h 的航速。

作为世界上功率最大和功率密度最高的船舶燃气轮机,这份订单使美国海军 LCS 舰的总数将达到 6 艘。

MT30 已用于美国海军 DDG-1000 Zumwalt 级驱逐舰和英国海军伊丽莎白女王级航空母舰。

(吉桂明 摘译)

石灰石分解特性及微观结构迁移规律研究 = **Study of the Decomposition Characteristics of Limestone and the Law Governing the Migration of the Microscopic Structure** [刊, 汉] CHEN Hong-wei, CHEN Jiang-tao, WEI Ri-guang, SUO Xin-liang (College of Energy Power and Mechanical Engineering, North China University of Electric Power, Baoding, China, Post Code: 071003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2013, 28(1). - 73 ~ 77

By using a self-made thermogravimetric analyzer, a thermogravimetric test of the calcination and decomposition of limestone was conducted with the law governing the influence of temperature, calcination atmosphere and particle diameter on the decomposition process of limestone being obtained. Furthermore, by using a scanning electron microscope (SEM) and a specific surface area and porosity analyzer, the variation law governing the migration of the microscopic structure of the product obtained during the calcination and decomposition process was mainly investigated. The research results show that temperature is a key factor influencing the calcination of limestone, the higher the temperature, the quicker the reaction. The pressure component of carbon dioxide and an increase of the particle diameter can play a certain role in prohibiting the decomposition reaction of limestone. The specific surface area and pore volume of the product produced during the calcination of limestone will quickly increase with the continuation of the calcination. If going on calcinating after exceeding the time required for a total decomposition, the product of the calcination of limestone will begin to sinter, the specific surface area and pore volume will decrease. The original limestone has almost no pores. However, with the continuation of the calcination, micro-pore, middle-sized pores and big pores will emerge, assuming a dual-peak structure distribution. From the beginning to 2.5 min of the calcination, the middle-sized pores will increase in a relatively large quantity and during the time from 2.5 min to 6.5 min, the micro-pores and big pores will quickly come into being, however, the sintering will lead to a reduction of the number of the pores. **Key words:** limestone, decomposition characteristics, calcination reaction, microscopic structure

超低浓度甲烷在惰性颗粒中燃烧特性的实验研究 = **Experimental Study of the Combustion Characteristics of Methane at an Ultra-low Concentration in Inert Particles** [刊, 汉] ZHANG Li, ZHENG Shi-wei, YANG Zhong-qing (Education Ministry Key Laboratory on Low-grade Energy Source Utilization Technology and System, Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2013, 28(1). - 78 ~ 81

By adopting a test method, studied were the characteristics controlling the influence of inert particles on the combustion characteristics of methane at an ultra-low concentration and at the same time investigated was the law governing the influence of the inlet gas speed, inlet gas concentration and bed temperature on the conversion rate of methane. The test results show that when the reaction temperature is relatively low, there will be almost no carbon dioxide to be produced and the oxidation of CH_4 will produce an intermediate product CO. With a rise of the reaction temperature, the CO will be gradually oxidized to CO_2 . An addition of inert particles will raise the ignition temperature of CH_4 and prohibit the conversion efficiency of methane in the high temperature section. A presence of inert particles will lower the temperature corresponding to the CO maximal peak value. With a decrease of the inlet gas speed and