

孔隙结构对石灰石脱硫性能的影响

刘现卓, 赵长遂, 钱晓东, 吴 新

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

摘 要: 将在固体颗粒孔径增扩仪上进行孔径闪蒸增扩后的石灰石颗粒, 在气流反应器上进行了脱硫试验研究。结果表明, 石灰石孔径增扩后, 由于孔隙之间的交联性得到了提高, 对反应气体的输运性能得到了较大的改善, 减少了热解过程中烧结的影响, 提高了孔隙内表面积的脱硫活性, 所以在相同的试验条件下, 孔径增扩后石灰石的脱硫效率得到了明显提高。

关 键 词: 闪蒸; 石灰石; 孔结构; 脱硫

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

1 前 言

干法脱硫过程中, 石灰石首先在炉内煅烧生成具有较大比表面积的多孔 CaO, CaO 的比表面积、孔隙率和孔径分布对 SO₂ 在 CaO 孔隙间的扩散起着重要作用, 从而直接影响到 CaO 捕捉 SO₂ 的能力。国内外学者为了提高石灰石的脱硫性能进行了大量的研究工作, 采用了物理、化学等各种方法, Dofing 等研究认为 Na₂CO₃、NaHCO₃ 和 NaOH 等能够提高钙基吸收剂的脱硫活性, Paolo Davini 等研究了 NaCl、Fe₂O₃、V₂O₅、Fe(NO₃)₃ 作为添加剂对钙基吸收剂脱硫效率的影响^[1~9]。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, 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很有必要的。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处理试验来改善石灰石的孔隙结构, 尤其是增大微孔的孔径, 增加孔隙之间的交联性, 减少孤立孔的数量, 提高反应气体的输送性能, 一方面能够降低煅烧过程中内孔处 CO₂ 气体的分压, 减少烧结的影响, 同时也能提高脱硫反应中 SO₂ 气体向反应界面的扩散, 从而提高钙利用率和脱硫效率。

2 实验系统

2.1 固体颗粒孔径增扩仪

固体颗粒孔径增扩仪如图 1 所示, 主要包括反应器本体、端部法兰和泄压阀等。反应器本体由 Φ219 的不锈钢管制成, 长 400 mm, 两端采用压力封头。反应器采用外加热方式, 筒壁上缠绕套有绝缘磁柱的电炉丝, 外面是保温材料。试验过程中, 通过端部法兰向反应器本体内加入物

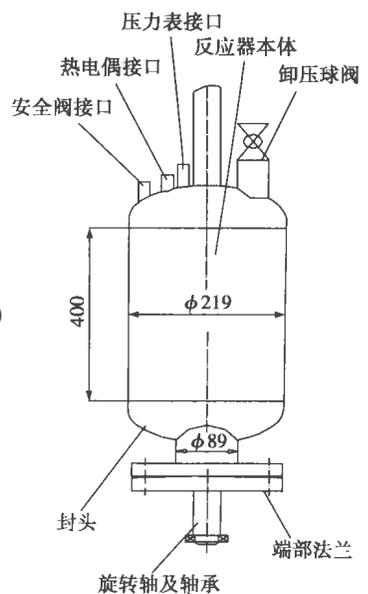


图 1 固体颗粒孔径增扩仪

料, 然后由给水阀向物料加水, 最后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, 防止超温。加热过程中不断旋转固体颗粒孔径增扩仪, 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, 通过与泄压阀相连接的布袋收集物料。

2.2 气流反应器

气流反应器见图 2, 主要包括加热系统、配气系

收稿日期: 2003-04-01

基金项目: 国家重点基础研究基金资助项目(G 1999022201-04)

作者简介: 刘现卓(1973-)男, 辽宁建昌人, 东南大学在职博士后, 现在山东电力工程咨询院/山东鲁电环保有限公司工作/工程师。cnki.net

统和给料系统等。气流反应器能够根据需要提供脱硫反应所需要的气氛和温度环境,是研究钙基脱硫过程较理想的实验设备。加热系统的核心部件是内外层刚玉管之间的硅碳管,通过硅碳管释放的热量来保持恒温段的温度场稳定。配气系统可以根据需要配入各种不同的气体,给料系统则可以方便地调节给料量。本文开发的微型筛式振动给料器的给料量最小可达 0.04 g/min,稳定性很好。

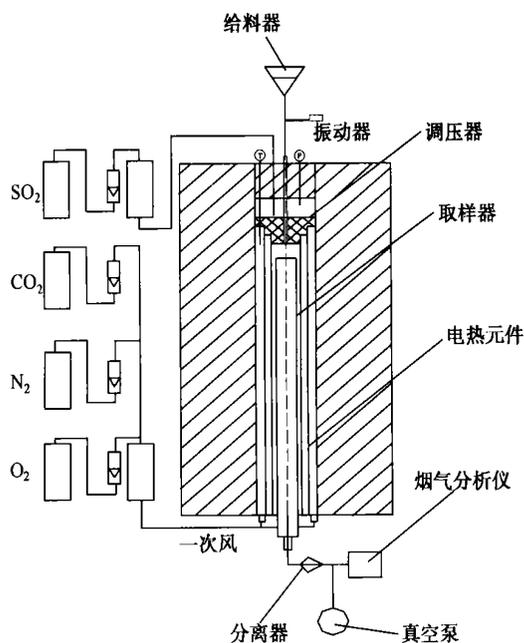


图 2 气流反应器

2.3 烟气分析仪

烟气成分分析使用 Rousemount 公司的 NGA 2000 烟气分析仪。NGA2000 烟气分析仪可以同时准确测量 O₂、CO、CO₂、SO₂、N₂O、NO 等 6 种气体组份。

2.4 压汞仪

试验样品用美国 Quantachrome 公司生产的 Pore Master-60 型压汞仪进行测量,该设备是 20 世纪 90 年代末出产的全自动压汞仪,采用 Windows 软件进行实时显示,能够测量多孔材料的孔径分布、比表面积、颗粒分布和孔容积等,孔径分析范围为 3.6 nm ~ 44 × 10⁴ nm。

2.5 实验样品

试验选用了 3 种不同的物料做为试验样品:东北石灰石、南京孟墓石灰石和南钢自备石灰厂的石灰石,分别用 1 号、2 号和 3 号表示。

3 实验结果与分析

3.1 不同种类石灰石闪蒸改性后脱硫性能的变化

对 1 号、2 号和 3 号石灰石样品在 2.2 MPa, 488 K 试验条件下进行了闪蒸改性试验研究,通过微孔孔数峰值对应孔径 r_{max} 的变化可以反映出闪蒸改性后石灰石颗粒孔径的增扩情况,试验结果见表 1。

表 1 不同种类石灰石样品闪蒸改性后 r_{max} 的变化

试验样品	1 号	2 号	3 号
闪蒸改性前 r_{max} / nm	10.4	10.7	11.9
闪蒸改性后 r_{max} / nm	29.3	36.1	25.8

对 1 号、2 号和 3 号石灰石及其闪蒸改性后的样品进行了脱硫试验研究,脱硫试验条件为: Ca/S = 2, SO₂ 浓度为 2 100 mL/m³,石灰石在恒温段的停留时间为 3 s,烟气温度为 1 223 K,试验结果见图 3。

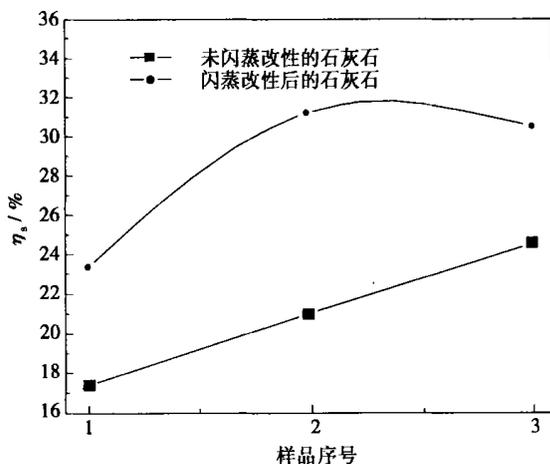


图 3 不同石灰石及其闪蒸改性后的脱硫性能

闪蒸改性及脱硫试验结果表明,不同种类的石灰石,其微孔分布、闪蒸改性后孔径增扩效果及脱硫性能是不同的。石灰石本身的孔隙越多,分子之间的结合力越小,闪蒸改性后孔径的增扩效果就越好。闪蒸改性效果越好,石灰石脱硫性能的提高幅度就越大。这是由于石灰石颗粒的平均孔径越大,热解过程中生成的 CO₂ 气体就越容易从颗粒内部扩散出来,而颗粒内部 CO₂ 气体分压的降低,将会减少烧结对热解过程的影响,热解生成 CaO 的比表面积和比孔容积就会越大。由于比表面积为脱硫反应提供反应场所,而比孔容积为反应气体提供扩散通道,因而二者的增加都有利于脱硫反应的进行。其中 2 号石

灰石闪蒸改性后孔径增加的最大, 其脱硫性能也提高得最多, 所以下面的试验研究主要针对该种样品进行。

3.2 压力对石灰石闪蒸改性效果及其脱硫性能的影响

对 2 号石灰石样品进行变压力闪蒸改性试验, 试验过程中固定温度为 468 K, 压力分别取 0.1 MPa、0.5 MPa、1.0 MPa、1.49 MPa (468 K 时水的饱和压力) 和 2.0 MPa, 闪蒸改性后 r_{\max} 的变化情况见表 3。

表 2 变压力闪蒸改性后 2 号样品 r_{\max} 的变化

压力/MPa	0.1	0.5	1.0	1.49	2.0
r_{\max}/nm	10.7	11.8	14.3	20.7	23.2

对 2 号石灰石及其变压力闪蒸改性后样品在气流反应器上进行脱硫试验研究, 试验条件为 $\text{Ca}/\text{S}=2$, SO_2 浓度为 $2\ 100\ \text{mL}/\text{m}^3$, 石灰石在恒温段的停留时间为 3 s, 烟气温度为 1 223 K, 试验结果见图 4。

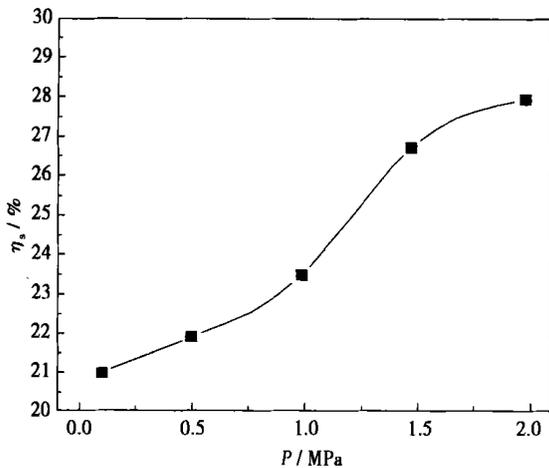


图 4 压力对石灰石闪蒸改性后脱硫性能的影响

试验结果表明, 定温条件下, 压力对石灰石的闪蒸改性效果影响很大, 其中水的饱和压力是影响闪蒸改性效果的关键点。而石灰石脱硫效率的提高与闪蒸改性效果是相对应的。压力低于水的饱和压力时, 颗粒内部水分分为过热蒸汽, 闪蒸改性时体积膨胀的冲击力减小, 闪蒸效果较差。压力达到饱和压力后, 压力越高, 进入石灰石颗粒内部的水分就越多, 水分闪蒸时的冲击力就越大, 孔径增扩得也就越大。由于颗粒孔径增大, 能够改善热解过程, 增加比表面积和比孔容积, 从而提高脱硫效率, 所以随着闪蒸改性时压力的升高, 石灰石的脱硫效率也相应得到提高。但是, 压力与脱硫效率提高的幅度并不是

成比例的关系, 当压力超过饱和压力后, 继续升高压力, 虽然能够增加颗粒内部的水分, 进而提高闪蒸改性效果, 但是对闪蒸改性的提高程度要低于压力的增加幅度。

3.3 温度对石灰石闪蒸改性效果及其脱硫性能的影响

对 2 号石灰石样品进行变温度闪蒸改性试验, 试验过程中固定压力为 1.96 MPa, 温度分别取 298 K、403 K、443 K、483 K 和 523 K, 闪蒸改性后 r_{\max} 的变化情况见表 3。

表 3 变温度闪蒸改性后 2 号样品 r_{\max} 的变化

压力/MPa	298	403	443	483	523
r_{\max}/nm	10.7	20.6	28.2	20.7	13.2

对 2 号石灰石及其变温度闪蒸改性后样品在气流反应器上进行脱硫试验研究, 试验条件为 $\text{Ca}/\text{S}=2$, SO_2 浓度为 $2\ 100\ \text{mL}/\text{m}^3$, 石灰石在恒温段的停留时间为 3 s, 烟气温度为 1 223 K, 试验结果见图 5。

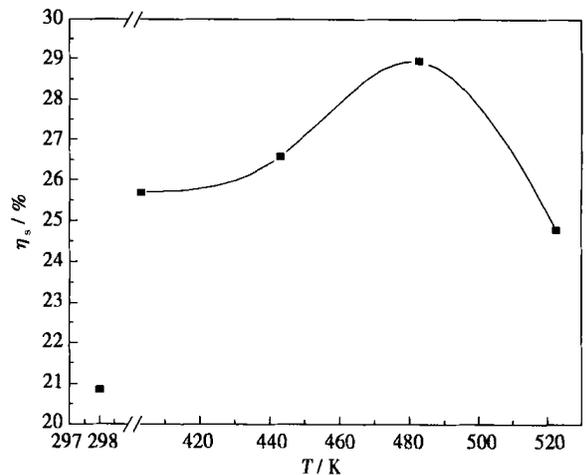


图 5 温度对石灰石闪蒸改性后脱硫性能的影响

试验结果表明, 温度对石灰石闪蒸改性效果的影响很大。水在定压下的饱和温度是影响温度作用的转折点, 在水的饱和温度点以下, 随着温度的升高闪蒸改性后石灰石微孔数峰值向大孔方向偏移。温度到达水的饱和温度时闪蒸改性效果最佳, 当温度超过饱和温度后, 温度继续增加, 闪蒸效果却急剧下降, 这是由于温度超过饱和温度后, 水就会成为过热蒸汽, 此时卸压, 孔隙内的水蒸气不能像液态水那样发生体积急剧膨胀的闪蒸作用, 对孔隙壁面的冲击力也会变小。由于闪蒸改性后脱硫效率的提高是石灰石颗粒孔径增大的结果, 所以脱硫效率随闪蒸

改性时压力的变化情况是与孔径的增扩情况相对应的, 闪蒸改性时的试验温度不能超过水的饱和温度, 否则改性效果将下降。

4 结 论

由石灰石闪蒸改性和脱硫试验研究得到如下结论:

(1) 闪蒸改性处理能够增大石灰石颗粒的小孔孔径, 闪蒸改性后石灰石的脱硫效率随着颗粒孔径的增大而得到显著提高;

(2) 压力对石灰石的闪蒸改性效果影响较大, 压力升高时改性效果增大, 但当压力超过饱和压力后, 继续增加压力对改性效果的提高幅度不大;

(3) 温度对石灰石的闪蒸改性效果影响较大, 水的饱和温度是影响闪蒸改性效果的关键点, 当温度低于饱和压力时, 升高温度闪蒸改性效果明显增加, 但当温度超过水的饱和温度后, 闪蒸改性效果就会急剧下降, 因此, 闪蒸改性时温度不能超过水的饱和温度;

(4) 不同种类石灰石的闪蒸改性效果和脱硫性能是不同的。

参考文献:

[1] STUFFER M R, YOON H. The effect of pore structure on the SO_2

lime reaction[J]. *AICHE J.* 1989, 35(8): 1253.

[2] PAOLO DAVINI. An investigation of the influence of sodium chloride on the desulphurization properties of limestone[J]. *Fuel*. 1992, 71(1): 831-834.

[3] YANG R T, SHEN M S, STEINBERG MEYER. Fluidized-bed combustion of coal with lime additives: catalytic sulfation of lime with iron compounds and coal ash-environment[J]. *Sci & Tech*. 1978, 12(8): 915-1015.

[4] DESAL N J, YANG R T. Catalytic fluidized-bed combustion: enhancement of sulfation of calcium oxide by iron oxide[J]. *Ind Eng Process Des Dev*. 1983, 22(2): 119-123.

[5] TSUCHIAI H, ISHIZUKA T, UENO T, *et al.* Study of flue gas desulfurization absorbent from coal fly ash: effect of the composition of the absorbent on the activity[J]. *Ind Eng Chem Res*. 1996, 35(7): 2322-2326.

[6] GARCIA LABIANO F, HAMPARTSOUMIAN E, WILLIAMS A. Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal[J]. *Fuel*. 1995, 74(7): 1072-1079.

[7] WEI S H, MAHULI S K, AGNIHOTRI R, *et al.* High surface area calcium carbonate: pore structural properties and sulfation characteristics[J]. *Ind Eng Chem Res*. 1997, 36: 2141-2148.

[8] SIMONS G A, GARMAN A R. Small pore closure and the deactivation of the limestone sulfation reaction[J]. *AICHE*. 1986, 32(9): 1491-1499.

[9] ROSANA MOREIRA, JAINME PLAN, SUN XIUZH. Simultaneous heat and mass transfer during the deep fat frying of tortilla[J]. *J of Food Process Engineering* 1995, 18: 307-320.

(何静芳 编辑)

(上接第 68 页)

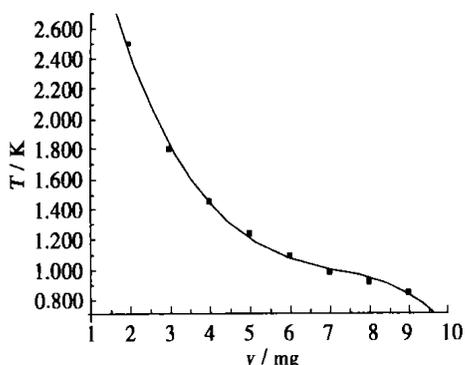


图 7

气进口速度 2 m/s 又增加到 9 m/s 时, 最高温度的值由 2 600 °C 下降到 800 °C 左右, 由此对于等离子发生器的结构设计来讲, 温度太高, 将影响等离子发生器的阴极材料的烧蚀和整个等离子发生器的使用寿命, 同时温度太低, 也将影响燃料的点火能量和化学

反应的速率和燃料燃烧效率。所以在实际的结构设计中, 可以依据本文数值模拟的结果来选择合适的结构参数和进气参数。

本文的数值模拟是初步的, 还可以在此基础上, 模拟更多中间化学反应的发生。同时, 我们也看到, 数值模拟等离子发生器内部燃烧反应流场是可行的。

参考文献:

[1] 周力行. 燃烧理论与化学流体力学[M]. 北京: 科学出版社, 1986.

[2] 刘陵, 张榛. 台阶后横喷氢气超音速燃烧流场模拟研究[J]. 推进技术, 1996(4): 1-7.

[3] 张祥福. 火箭燃气射流流体力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.

[4] 陶文铨. 计算传热学的近代进展[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

[5] 赵坚行. 燃烧的数值模拟[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

(何静芳 编辑)

temperature air entering a combustion furnace and its flow speed is in no way related to the opening degree of the forced draft fan, but they will increase with an increase in the opening degree of the fume exhaust fan. **Key words:** high-temperature air generator, cold-state experiment, biomass energy, high-temperature air gasification

孔隙结构对石灰石脱硫性能的影响 = The Influence of Pore Structure on the Desulfurization Performance of Limestone [刊, 汉] / LIU Xian-zhou, ZHAO Chang-sui, QIAN Xiao-dong, et al (Shandong Provincial Consulting Institution of Electric Power Engineering, Shandong Ludian Environmental Protection Co., Jinan, China, Post Code: 250100) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 77 ~ 80

After undergoing flashing and expansion on a solid-particle pore diameter expansion device limestone particles were investigated for their desulfurization performance on a gas-flow reactor. The results of the investigation indicate that after expansion of the limestone pore diameter there was a relatively great improvement of the transport properties of reaction gases due to an enhancement in the cross-linking quality among the pores, thus decreasing the influence of sintering in the pyrolysis process. As a result, the desulfurization activity in the pore inner surface has increased. Hence, under identical test conditions after the expansion of the pore diameter there will be a significant increase in the desulfurization efficiency of the limestone. **Key words:** flashing, limestone, hole structure, desulfurization

汽轮机最有利真空循环水泵变频驱动控制系统 = A Variable-frequency Drive Control System of a Circulating Water Pump for Allowing a Steam Turbine Unit to Operate at an Optimum Vacuum [刊, 汉] / ZHANG Cheng-hui, CHENG Jin, XIA Dong-wei (Institute of Control Science & Engineering under the Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 81 ~ 84

Currently, thermal power plants adopt in most cases a throttle-governing mode for regulating the flow rate of circulating water. Such a regulating method suffers from poor control effectiveness and is incapable of ensuring that a steam condenser operates at a most favorable vacuum. Moreover, it also results in a high power consumption of circulating water pumps. In view of the above, the authors have developed a variable-frequency speed-governing system, using a programmable logic controller (PLC) to design a rational control logic. This makes it possible to realize a stable start-up, shutdown and the switching-over of the circulating water pumps, thus providing a steam turbine unit with an optimum vacuum for its economic operation. The economic operating modes of the steam turbine unit are analyzed and a method for calculating optimum vacuum values is given along with a detailed description of the system control theory, hardware configuration and PLC program design. Furthermore, some fruitful application results are presented. **Key words:** thermal power plant, optimum vacuum, programmable logic controller, variable frequency governing, proportional-integral-differential control

基于遗传算法的燃煤电站锅炉整体燃烧优化方法研究 = Genetic Algorithm-based Integrated Optimization of a Combustion Process for a Coal-fired Utility Boiler [刊, 汉] / SUN Qiao-ling, SHEN Jiong, LI Yi-guo (Power Engineering Department, Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 85 ~ 88

Concerning the combustion efficiency and pollutant emissions of utility boilers a concept is proposed concerning the integrated optimization of a combustion process. In combination with a genetic algorithm and the techniques of an artificial neural-network an investigation was performed of the method of integrated optimization for a combustion process. The results of a simulation indicate that the system of optimized combustion control proposed by the authors can lead not only to sizable energy savings but also to a decrease in nitrogen oxide emissions by flue gases, contributing to a reduction in environmental pollution. Because of the foregoing the proposed system has a great potential for engineering applications. **Key words:** utility boiler, integrated optimization of combustion, BP neural network, genetic algorithm

简单循环船用燃气轮机间冷回热改造方案探讨 = Exploratory Study of a Modification Scheme Incorporating Intercooling and Regeneration for a Simple-cycle Marine Gas turbine [刊, 汉] / XIAO Dong-ming, WEN Xue-you