

脱硫剂微观结构对脱硫性能的影响

程世庆^{1,2}, 骆仲决¹, 施正伦¹, 倪明江¹, 岑可法¹, 路春美², 张雷² (1. 浙江大学热能工程研究所
能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 杭州 310027; 2. 山东大学能源与动力工程学院, 济南 250061,
E-mail: shqcheng@sdu.edu.cn)

摘要: 采用扫描电镜和压汞仪对 3 种贝壳和 1 种石灰石的微观结构及孔径分布进行了测量, 采用热重分析方法对
各种脱硫剂的脱硫性能进行了测试. 比较发现, 各种贝壳煅烧后的晶粒呈薄片状, 晶粒之间孔径均大于 $0.2\mu\text{m}$, 比
孔容较大; 石灰石煅烧后晶粒呈颗粒状, 晶粒之间孔径多数在 $0.01 \sim 0.16\mu\text{m}$ 之间, 比表面积很大, 但比孔容较
小. 贝壳中直径大于 $0.2\mu\text{m}$ 的气孔, 允许气体扩散至颗粒内部, 气孔表面同时参加脱硫反应, 且反应过程中不易
被反应产物所堵塞, 脱硫反应进行较彻底, 钙利用率较高. 另外, 在满足气体扩散的前提下, 减小孔径尺寸, 增加反
应比表面积, 将对脱硫反应有利.

关键词: 贝壳; 石灰石; 微观结构; 孔径分布; 脱硫

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-05-0131

The Effect of Microstructure on the Desulphurization of Absorbents

Cheng Shiqing^{1,2}, Luo Zhongyang¹, Shi Zhenglun¹, Ni Mingjiang¹, Cen Kefa¹, Lu Chunmei², Zhang
Lei² (1. Clean Energy and Environment Engineering Key Lab of Ministry of Education, Institute for Thermal Power En-
gineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. College of Energy and Power Engineering of Shandong
University, Jinan 250061, China E-mail: shqcheng@sdu.edu.cn).

Abstract: The microstructure and the pore size distribution of 3 kinds of shell and 1 kind of limestone were measured
with electronic scanning microscope and pore master mercury porosimeter, and the desulphurization characteristics of
above absorbents were studied with thermal-gravimetric analyzer. As a result, the grains of calcium from shell like tortu-
ous flakes, with pore diameter above $0.2\mu\text{m}$ and higher pore volume, while the grains from limestone like particles, with
pore diameter between 0.01 to $0.16\mu\text{m}$ and lower pore volume, but the surface area were very high. The bigger pore
which was above $0.2\mu\text{m}$ in shell had many advantages, such as fewer air blocked pores, lower gas diffusing resistance,
almost simultaneous and completed reaction. So, finally the calcium conversation ratio of the shell was greater than that
of the limestone. On the other hand, while the gas diffusion was meted, it was effective for desulphurization to reduce
the pore size and to increase the surface area.

Key words: shell; limestone; microstructure; pore size distribution; desulphurization

在燃烧脱硫方面人们一直采用石灰石或白云石作为脱硫剂, 这类脱硫剂存在最佳反应温度偏低、钙利用率低的缺陷. 李志江等人^[1]研制了人工脱硫剂, 添加的一些添加剂除了促进脱硫反应外, 更重要的是改变了脱硫剂的内部结构, 但对微观结构与脱硫性能的影响关系研究较少.

石灰类脱硫剂脱硫过程的重要特征是气固表面反应, 并伴随有反应面积的变化. 脱硫剂 (主要是 CaCO_3) 首先煅烧分解生成 CaO , 然后硫化生成 CaSO_4 . 通常认为 CaCO_3 、 CaO 、 CaSO_4

的摩尔体积分别为 36.9 、 16.8 和 $52.2\text{cm}^3/\text{mol}$, 也就是说, 煅烧使脱硫剂内产生更多的微孔, 而硫化反应导致晶粒膨胀, 孔直径减小, 甚至某些微孔堵塞. 天然石灰石煅烧后内部出现大量孔隙, 但在硫化反应中出现的孔闭塞现象使脱硫剂不能得到完全利用.

文献[2~4]对贝壳的脱硫性能进行了研究, 其研究结果表明多数贝壳的脱硫效率明显高于普通石灰石. 本文将通过扫描电镜观察, 定

基金项目: 国家自然科学基金项目(59976019)

作者简介: 程世庆(1965~), 男, 副教授, 在职博士生.

收稿日期: 2002-06-28; 修订日期: 2002-08-30

性分析贝壳与石灰石微观结构的差别,通过压汞分析,定量测量脱硫剂内的孔径分布,对照贝壳与石灰石的脱硫特性,探讨微观结构及孔径分布对脱硫性能的影响,以及贝壳脱硫效果优于石灰石的原因,为选择脱硫剂、改善脱硫剂的性能提供依据。

1 材料与方法

选用 3 种贝壳和 1 种石灰石作为脱硫剂试样,其成分分析采用 GB3286《石灰石、白云石化学分析方法》进行,分析结果见表 1。用 JXA-840 扫描电镜观察试样的微观结构,用 Poromaster 60 孔隙分布测定仪(压汞仪)测量脱硫剂内部

的孔径分布,用 LCT-2 差热天平测量试样的脱硫特性。扫描电镜试样采用约 25 mm×12 mm 的矩形薄片,沿无裂缝处手工掰开,喷金后放入扫描电镜内观察其微观结构,其它试验采用颗粒状试样,颗粒直径 0.3~0.5 mm。试验的原样采用如下方法处理:将试样用水清洗,自然晾干,用烘箱在 120℃下烘干 1 h,自然冷却后,加工成需要的形状和粒度,干燥备用。煅烧在常压、空气气氛的马弗炉内进行,炉温 900℃。脱硫反应在模拟烟气气氛下进行,模拟烟气成分为 SO₂=0.266%,O₂=5%,CO₂=17%,其余为 N₂,试验炉温 900℃。

表 1 贝壳和石灰石的化学成分

Table 1 Chemical content of shell and limestone

脱硫剂	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	累计
海螺	44.10	0.08	0.20	0.06	54.50	0.20	0.10	0.05	0.64	99.93
扇贝	44.04	0.00	0.16	0.04	54.53	0.27	0.40	0.04	0.49	99.37
毛蚶	43.92	0.07	0.25	0.02	54.51	0.20	0.22	0.05	0.72	99.96
石灰石	42.11	2.96	0.33	0.37	53.37	0.43	0.03	0.16	0.10	99.86

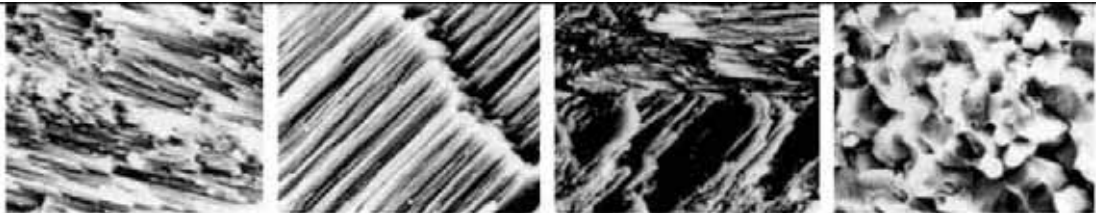
2 脱硫剂微观结构及其变化

2.1 原始结构

贝壳由珍珠层、棱柱层、角质层 3 部分组成。角质层由贝壳素(conchiolin)组成,很薄,透明,具有色泽;棱柱层主要由角柱状的高镁方解石(calcite)构成;珍珠层通常为叶状的霏石,含有一定的镨盐。不同贝壳各层厚度的比例有较大的差距。图 1 为试验样品的原始结构电镜图

片。从图 1 可看出,贝壳主体结构由平行或交错排列的角柱状方解石构成,角柱直径为 1~3 μm,与角柱平行的条形间隙 0.5~2 μm,该结构连通情况好,有利于气体在其内部的扩散。3 种贝壳的主体是棱柱层,海螺的棱柱层约占总厚度的 4/5,珍珠层约占总厚度的 1/5,毛蚶和扇贝有很薄的珍珠层和角质层。

按照晶粒的不同排列方式,贝壳的微观结



扇贝壳 海螺壳 毛蚶壳 石灰石

图 1 脱硫剂原始结构图片(1500 倍)

Fig.1 Microstructure of test absorbents(original)

构可分为以下几种形式:①蜂窝状结构。断面呈蜂窝状,孔隙大而多,且分布比较均匀,孔隙率约在 40%~70%。②柱状结构。晶粒呈圆柱形,周围为通孔,孔和孔之间连通。③管壳状结构。晶粒呈非常薄的圆筒形,排列比较规则,圆筒内

外均为孔隙,其比表面积和孔隙率都非常大。④片层状结构。表面呈片层状,层与层之间有较大空隙,在某些局部还存在大孔。⑤混合结构。上面几种形式的组合,多数为片层状与另外某种结构的组合。试验用的海螺为柱状结构,扇贝为

管壳状结构,毛蚶为片层状结构.

石灰石则由多面体晶粒堆积构成,晶粒直径为 $2 \sim 8 \mu\text{m}$,晶粒间孔隙 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$.

单从脱硫剂的原始结构上,虽然贝壳和石灰石相差较大,但不足以对脱硫过程造成很大影响,主要原因是常压下 CaCO_3 与 SO_2 的反应速率很小,其主要影响在于煅烧后微观结构的变化.

2.2 煅烧后的微观结构

图 2 为试验样品煅烧后的电镜图片.扇贝

壳煅烧后生成的氧化钙呈卷曲的叶片状,或扭曲成麻花形,片层厚度约 $2 \mu\text{m}$,大小约 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$,表面有爆开的裂纹,片尺寸和排列比较均匀,间隙较大.毛蚶壳煅烧后,呈片状,大小约 $20 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$,比扇贝壳薄,厚度约 $1 \mu\text{m}$,表面光滑并带有孔洞,片尺寸和排列也比较均匀.海螺壳煅烧后呈大小不等的片状和颗粒状,片厚度较大,小的颗粒夹在片之间,形成比较紧密的排列.同时还观察到,同一种贝壳的不同部位,煅烧后形成的孔结构不尽相同.外侧晶粒较大,内

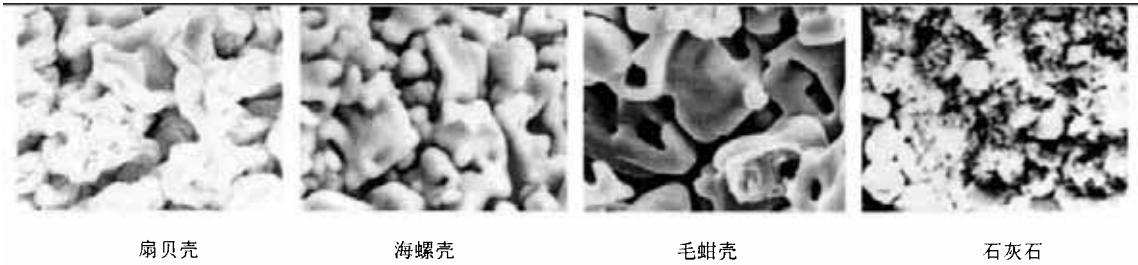


图 2 脱硫剂燃烧后结构图片 (1500 倍)

Fig.2 Microstructure of test absorbents after calcinations

侧相对较小,间隙大小差别不大.

石灰石煅烧后的结构与石灰石原样类似,由大小不等的晶粒堆积而成,晶粒表面粗糙并带有微孔.其晶粒排列比较紧密,大孔较少,且孔隙曲折.该结构使反应气体流动和扩散阻力较大.

对脱硫反应而言,脱硫剂内部孔隙及晶粒的大小和形状将对化学反应速率和气体扩散速率产生极大影响.贝壳煅烧后形成的薄片状晶粒结构,有利于形成较大的气体扩散孔道和较大的反应面积,而且反应气体在晶粒薄片内的渗透途径较短,利于晶粒的完全转化.

3 脱硫剂孔隙分布

采用压汞仪对试验样品进行了孔分布分析,图 3 ~ 图 6 分别为试验脱硫剂原始样品、煅烧后以及脱硫后样品的孔隙分布曲线.表 2 为各种脱硫剂的孔结构参数.

由孔结构参数可以看出,与石灰石相比,贝壳原始结构中含有一些大孔,其比表面积和比孔容较大.贝壳和石灰石煅烧后孔的直径、比孔

容和比表面积都明显增加.对比贝壳与石灰石

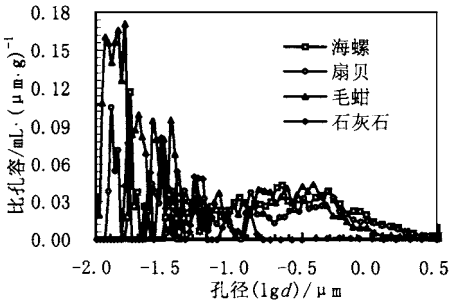


图 3 贝壳与石灰石原样的孔分布曲线

Fig.3 Pore size distribution of shell and limestone (original)

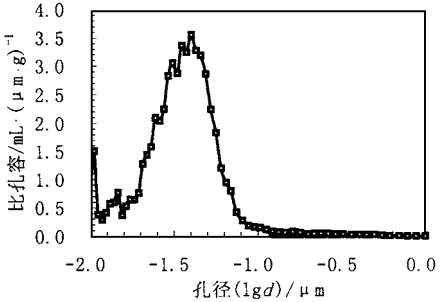


图 4 石灰石煅烧样品的孔分布曲线

Fig.4 Pore size distribution of limestone after calcinations

表 2 贝壳和石灰石的孔结构参数

Table 2 Pore parameters of shell and limestone

试验样品		最可几孔径/ μm	主要孔径范围/ μm	比孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
原 始	毛蚶壳	0.009	0.008 ~ 1	0.3141	1.0001
	扇贝壳	0.013	0.011 ~ 2.1	0.4566	0.4316
	海螺壳	0.018	0.015 ~ 2.1	0.2154	0.4584
	石灰石	0.03	0.016 ~ 0.16	0.0059	0.1971
煅 烧 样 品	毛蚶壳	2.3	0.2 ~ 10	0.9576	0.7795
	扇贝壳	1.5	0.2 ~ 4.2	1.0228	1.1389
	海螺壳	2.1	0.22 ~ 10	1.0517	0.7685
	石灰石	0.04	0.01 ~ 0.3	0.1690	12.2209
脱 硫 样 品	毛蚶壳		0.012 ~ 4.5	0.4885	0.8625
	扇贝壳		0.02 ~ 4.5	0.8185	0.8518
	海螺壳		0.016 ~ 4.5	0.7117	1.0001

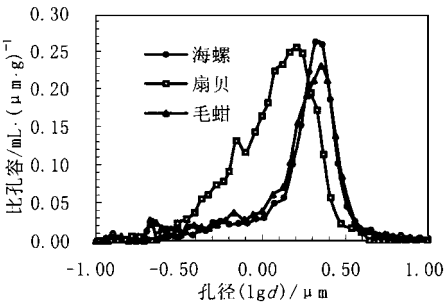


图 5 贝壳煅烧样品的孔分布曲线

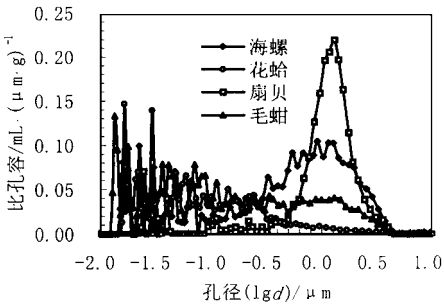


图 6 贝壳脱硫后样品的孔分布曲线

前人的研究结果表明^[5],脱硫剂内小于 $0.05\mu\text{m}$ 的小孔,反应过程中极易被堵塞,钙利用率很低.石灰石中这种孔占有相当比例,而各种贝壳煅烧后,孔径均大于 $0.2\mu\text{m}$.这种孔非常有利于反应气体在其内部的扩散,在脱硫过程中基本不会被堵塞.由图 6 所示贝壳脱硫后孔分布曲线可以看出,贝壳反应一段时间后,内部仍有相当多的大孔,允许气体在其内部进行扩散.

对脱硫反应而言,除了孔径大小影响反应气体的扩散过程外,脱硫剂反应表面积的大小是影响脱硫性能的非常重要的因素.在满足气体扩散的前提下,适当减小孔径,增加反应表面积,将会提高脱硫反应速率和最终的钙转化率.石灰石煅烧后的比表面积很大($12.2209\text{ m}^2/\text{g}$),但其比孔容很小,表明其内部孔径很小,不能满足气体扩散的要求.几种贝壳煅烧后均有足够大孔径,允许气体在其内部自由扩散,但比较其比表面积数据可以看出,扇贝壳比表面积最大($1.1389\text{ m}^2/\text{g}$),毛蚶壳次之($0.7795\text{ m}^2/\text{g}$),海螺壳最小($0.7685\text{ m}^2/\text{g}$).可以推测扇贝壳将具有较好的脱硫性能.

4 几种脱硫剂的脱硫效果

利用 LCT-2 型差热天平对上述试样进行了脱硫性能研究.图 7 是钙利用率随反应时间的变化情况,曲线的斜率表示反应速率.可以看出,随着反应时间的增加,试验贝壳与石灰石的钙利用率均逐渐增加,但增加的幅度逐渐降低,

的孔分布曲线可以看出,贝壳煅烧后的孔径均大于 $0.2\mu\text{m}$,扇贝壳的主要孔径分布范围为 $0.2\sim4.2\mu\text{m}$,且分布比较分散;海螺壳和毛蚶壳相似,主要孔径范围均为 $0.2\sim10\mu\text{m}$,但在 $1.25\sim3\mu\text{m}$ 范围内比较集中.而石灰石煅烧后的孔径比贝壳的小得多,主要孔径范围为 $0.01\sim0.16\mu\text{m}$.

反应一定时间后,钙利用率基本上不再变化.表明颗粒内部反应基本停止,这种停止一方面来源于内部小孔的堵塞,另一方面来源于晶粒本身的不完全反应.比较各曲线可以发现:石灰石脱硫的初始反应速率和最终钙利用率均较低,几种贝壳的初始反应速率相差不大,均比石灰石的高,但是反应 10 min 后,反应速率和钙利用率开始出现差别,由大到小依次为:扇贝壳、毛蚶壳、海螺壳和花蛤壳.

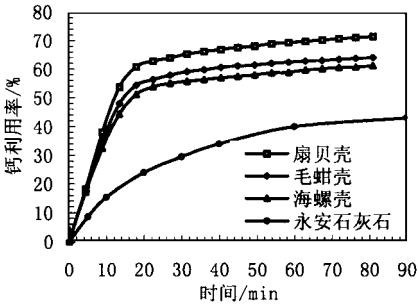


图 7 贝壳与石灰石脱硫反应特性曲线

Fig. 7 The desulfurization curves of shell and limestone

分析认为,脱硫剂微孔结构的差异导致了在相同实验条件下脱硫特性的不同.对比几种脱硫剂的孔结构参数和钙利用率曲线可以看出,石灰石煅烧后形成细小的气孔,比表面积非常大,应该具有较大的初始反应速率,但是这种小气孔内气体的扩散阻力也很大,反应气体难以扩散至颗粒内部,导致脱硫反应只能在脱硫剂颗粒表面快速进行,内部大量的表面积并不能进行反应,对整个颗粒来讲,初始反应速率并不高,而且这种小气孔极易被堵塞,过快的表面反应,反而加速了颗粒表层气孔的闭塞,这将极大地降低脱硫剂的钙利用率.贝壳煅烧后形成直径 $0.2\mu\text{m}$ 以上的大孔,这种较大的内部气孔气体扩散阻力相对较小,允许反应气体首先进入颗粒内部,虽然颗粒内部的气孔整体表面积不大,但是几乎可以同时参与脱硫反应,而且在反应过程中不易被脱硫反应产物所堵塞,反应很长时间后,足够大的气孔仍允许 SO_2 气体向颗粒深处扩散,从而使贝壳能够进行较完全的脱硫反应,达到气室息时所经历的反应时间较长,钙利用率较高.

几种贝壳中,扇贝壳具有最大的比表面积,其反应速率和最终钙转化率也较大,毛蚶壳和海螺壳比孔容、比表面积和孔径分布均十分相似,其钙利用率也相近,毛蚶壳比表面积稍大,钙利用率也略高.以上结果表明,在满足整个脱硫反应中气孔不完全堵塞,气体能够自由扩散的前提下,小尺度的气孔,具有较大的反应面积,脱硫剂将具有较高的钙利用率.从本试验结果来看,扇贝壳中 $0.2 \sim 4.2\mu\text{m}$ 之间相对集中的孔径范围,是一种比较理想的孔分布.

5 结论

(1) 贝壳的原始结构为片层状、柱状结构或管壳状结构,孔径和比孔容均较大;石灰石的原始结构为晶粒状,孔径和比孔容较小.

(2) 贝壳与石灰石煅烧后的微观结构和孔径分布存在较大差异.贝壳煅烧后多形成各种片状晶体,表面光滑并带有裂纹或孔洞;晶粒间为互相连通的柱状孔隙,比孔容很大,孔径均大于 $0.2\mu\text{m}$.石灰石煅烧后呈多面体晶粒,孔隙直径在 $0.01 \sim 0.16\mu\text{m}$ 之间.

(3) 贝壳煅烧后形成的直径 $0.2\mu\text{m}$ 以上的大孔,气体扩散阻力相对较小,颗粒内部表面几乎同时参与脱硫反应,反应过程中气孔不易被脱硫产物堵塞,使贝壳能够进行较完全的脱硫反应,钙利用率比石灰石的高.

(4) 在孔径满足气体扩散要求的前提下,适当减小孔径尺寸,增加脱硫剂的反应面积,将提高反应速率和脱硫剂的钙利用率.

参考文献:

- 1 李志江,黄信仪,张绪伟.人工片状钙基脱硫剂的试制及其性能研究.环境科学,1993,14(2):7~10.
- 2 Naruse I. Comparison of desulphurisation characteristics of shell with limestone. proceedings of the Third International coal combustion symposium. Beijing: Science press,1995. 144~151.
- 3 刘妮.贝壳类脱硫剂性能的热重研究.环境科学与技术,1998,21(3):16~18.
- 4 路春美,尹薇.贝壳作为型煤脱硫剂的脱硫特性研究.山东工业大学学报,1998,28(4):358~361.
- 5 Gullett B K, Bruce K R. Pore distribution changes of calcium-based sorbents reacting with sulfur dioxide. AICHE J, 1987,33(10):1719~1726.