热重分析技术研究石灰石脱硫特性*

刘前鑫 倪晓奋

邱宽嵘

(东南大学热能所,南京 210018) (中国矿业大学综合系,徐州 221008)

摘要 采用热重分析仪对徐州地区的贾汪、长山、铜山3种石灰石进行了脱硫反应试验,得到了石灰石品种、脱 硫温度、SO₂浓度和粒度等对 CaO 转化率的影响规律,同时,计算了化学反应速度常数 K 和反应速度系数 b。 当粒度小于0.5 mm 时,K 值范围是9.4×10⁻⁴-22×10⁻⁴ m/s;当粒度为0.5-1.0 mm 时,b=1254 min⁻¹;当 粒度为1.0-2.0 mm 时,b=1103 min⁻¹。

关键词 热重分析,石灰石,脱硫。

目前,大气污染已经成为一个相当严重的 问题。就我国各主要污染源的统计表明,燃煤 排出的 SO₂占其总量的80%以上,解决燃煤中 SO₂的排放问题已经势在必行。在流化床燃烧锅 炉中,愈来愈多地采用加入石灰石或白云石颗 粒的办法脱除 SO₂。增压流化床燃烧易显示出 白云石的高度活性,通常采用之。八五期间,国 家拟在贾汪建立15 MW 增压流化床燃煤联合循 环发电中试电站,由于该地区缺乏白云石矿, 需因地制宜选用当地石灰石矿,用热重分析技 术对石灰石脱硫特性进行研究,可以提供基础 性数据。

1 试验条件和方法

1.1 试验仪器

试验在日本理学公司生产的"Thermal Analysis Station 100"热分析仪上进行,其装置 示意见图1。该热分析仪含有2个反应炉体和1



图1 TAS100示意图 1. 炉体 2. 试样 3. 温度程序控制 4. 气氛控制 5. 数据处理系统 6. 测量系统 个控制站,控制站可同时对2个反应炉体的升 温、数据采集和处理进行工作,能够测试样品 随温度变化而发生的各种物理量的变化,即可 获得 TG、DTG 及 DTA 等数据。所收集的数据 可以被储存在控制站中,也可被输送至 PC 机。

1.2 试验物料

3个品种的石灰石均采自徐州附近的石灰石 矿山,即贾汪石灰石、铜山石灰石和长山石灰 石。经破碎后,将石灰石样筛分成4个粒度范 围: <0.25 mm、0.25-0.5 mm、0.5-1.0 mm 和1.0-2.0 mm。表1列出了石灰石的成分分析 结果。

表1 3种石灰石成分(%)

品种	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	S	烧失量
贾汪石灰石	52.34	3.18	1.52	0.043	41.78
铜山石灰石	51.71	2.04	1.36	0.062	40.2
长山石灰石	50.62				

1.3 试验方法

先将一定粒度的石灰石样品放入坩埚内, 重量为20 mg,并以20℃/min 的升温速率加热 至950℃左右,气氛为空气。在炉体升温的同 时,控制站自动记录下样品的温度、失重和吸 放热情况。分解完毕后(3种石灰石样品均在 900℃之前达到恒重状态),向控制站输入指令,

* 国家"八五"科技攻关项目 收稿日期: 1994-03-04

2 试验结果和分析

在脱硫过程中,石灰石要发生2个主要的化 学反应。首先,当加入的石灰石颗粒温度上升 到一定程度时,碳酸盐发生分解反应(俗称煅 烧),脱去 CO2气,并留下多孔的氧化物残骸。 在一般石灰石分解反应中,还伴随其它种类的 碳酸盐分解。本试验中所采用的石灰石,其中 CaCO3的含量均达90%以上,实际上可认为石 灰石的分解为 CaCO3的分解,化学反应式为:

 $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \uparrow -183 \text{ kJ/(g \cdot mol)}$

石灰石分解完成后生成的 CaO 捕捉气氛中 的 SO₂(俗称脱硫),在 O₂含量充裕的情况下反 应生成 CaSO₄,化学反应式为:

 $CaO+SO_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4+483 \text{ kJ/(g·mol)}$

所测试的3个品种石灰石的分解过程,基本 上从650℃以上开始,在700-800℃之间失重非 常剧烈,在900℃之前均达到恒重状态。品种和 粒度对石灰石的分解过程基本上没有什么影响, 而品种和粒度以及脱硫温度、SO₂浓度都可影响 CaO的硫化反应。

2.1 石灰石品种对脱硫反应的影响

对3个品种的石灰石做了脱硫能力的比较试 验,试验条件为: 粒度0.25-0.5 mm、脱硫温 度860°C、SO₂浓度1920×10⁻⁶,图2显示了这3 种石灰石 CaO转化率 *a*,随时间 *t* 的变化关系。 结果表明,这3种石灰石 CaO转化率有差别,脱 硫能力最强的是长山石灰石,贾汪石灰石的反 应能力最差。主要原因是 CaCO₃分解后,形成的 多孔状 CaO 的孔结构和孔隙度有差异,因而, SO₂在 CaO 孔隙中的穿透能力有差异;另外,石 灰石中所含杂质不同,而某些杂质可能对脱硫 反应起到催化作用。

2.2 脱硫温度对脱硫反应的影响 选择铜山石灰石进行了不同反应温度的脱







硫试验,试验条件为: 粒度0.25-0.5 mm、SO₂ 浓度1920×10⁻⁶,图3显示了不同温度下石灰石 的脱硫情况。结果表明,当脱硫温度从800℃上 升到920℃时, CaO 的转化率 a. 在各个脱硫时刻 下均有所提高,但提高的幅度都不大,40 min 时 CaO 转化率仅从8.04%增至9.21%,50 min 时 CaO 转化率仅从11.43%增至13.24%。可见, 在流化床锅炉燃烧温度范围内,温度变化对脱 硫的影响不大。





2.3 SO₂浓度对脱硫反应的影响

针对铜山石灰石,改变 SO₂浓度进行了脱 硫试验。试验条件为:粒度0.25-0.5 mm、脱 硫温度863℃,图4显示了不同 SO₂浓度下 CaO 转化率 a,随时间 t 的变化情况。结果表明,反应 气体中 SO₂的浓度对 CaO 的转化率有重大影响, 从1920×10⁻⁶增至6800×10⁻⁶, CaO 的转化率 在各个时刻的数值也随之增加,且增加的幅度 较大,40 min 时 CaO 转化率从8.71%上升到 24.3%,而50 min 时 CaO 转化率也从11.8%升 至27.9%。可见,SO₂浓度的变化对 CaO 捕捉 SO₂的影响较温度的影响要大得多。这是因为 SO₂在孔内的扩散速度与其浓度有关,当浓度较 高时,可以有更多的气体通过孔扩散到颗粒内 部。



图4 SO2浓度对 CaO 转化率 a, 的影响 1. 6800×10⁻⁶ 2. 5952×10⁻⁶ 3. 1920×10⁻⁶

2.4 粒度对脱硫反应的影响

在 SO₂浓度为6800×10⁻⁶的条件下, 对粒度 为0.25-0.5 mm、0.5-1.0 mm 和1.0-2.0 mm 的铜山石灰石进行了脱硫试验, 图5显



1. 0.25-0.5 mm 2. 0.5-1.0 mm 3. 1.0-2.0 mm

示了 CaO 转化率随粒度的减小而增大,小颗粒 反应能力维持时间长,CaO 转化率增长快;大 颗粒则相反。其原因是小颗粒可相对提供更多 的外表面积与 SO₂进行反应,而大颗粒往往只 能在浅表面进行,当反应界面生成 CaSO₄时,由 于 CaSO₄的摩尔分子体积(52.16 cm³/mol)比 CaO 摩尔分子体积(17.26 cm³/mol)大,于是 CaSO₄的生成将使反应物 CaO 的孔变小、堵塞, 随着 CaO 脱硫时间的延长, SO₂ 必须要通过 CaSO₄ 层的固体扩散才能到达反应界面, 但 CaSO₄的固体扩散阻力非常大,反应速率便大大 降低。

3 石灰石脱硫参数的计算

3.1 机理方程

目前,石灰石脱硫的数学模型也有不少, Wen C. Y.^[1]提出了一个未应核收缩模型。脱硫 过程的 CaO 转化率 *a*,与时间 *t* 的关系可用下式 表示:

$$t = \frac{\rho_B R_P}{3K_g \text{Cag}} a_t + \frac{\rho_B R_P^2}{6D\text{Cag}} [1 - 3(1 - a_t)^{\frac{\gamma_1}{\gamma_1}} + 2(1 - a_t)] + \frac{\rho_B R_P}{K\text{Cag}} [1 - (1 - a_t)^{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}}]$$
(1)

式中, a, 为脱硫反应进行到 t 时刻的 CaO 转化 率, 即 CaO 吸收 SO₂时被反应掉的份额。 p_B 是 脱硫剂颗粒单位体积中固体反应物的 kg 摩尔 数。Cag 为单位体积气体中 SO₂的 kg 摩尔数。 R_P 是脱硫剂颗粒等效半径。K 为化学反应速度 常数。K_g 是气膜阻力系数。D 为扩散阻力系数。 等式右端第1项表示气膜扩散阻力,第2项表示 产物层扩散阻力,第3项表示化学反应阻力。其 中气膜阻力的影响相对很小,可以略去。

当产物层尚未形成或者还很薄时,第2项也 可略去,这时,宏观反应速度由化学反应动力 学控制,则脱硫反应未反应核收缩模型可简化 为:

$$t = \frac{\rho_B R_P}{K \text{Cag}} \left[1 - (1 - a_t)^{\frac{1}{2}} \right]$$
 (2)

将脱硫反应过程的热重分析曲线 a_t-t 代入式中, 若所设机理正确,则[1-(1-a_t)^{ha}]对 t 的图象 在反应过程中应为一直线,从而通过其斜率 β 即可求出化学反应速度常数 K,即:

$$K = \frac{\rho_B R_P}{\text{Cag}} \beta \tag{3}$$

至于产物层形成之后,通过产物层的扩散 阻力是否还能略去,则要视产物层的结构而定。 如果产物层有较大的孔隙,则扩散阻力较小; 如果产物层比较致密,则扩散阻力不仅不能略 去,甚至可能成为控制宏观反应速度的主要因 素。在脱硫反应中,往往扩散阻力与化学反应 阻力同时产生影响,在这种情况下,用(1)式来 求取脱硫反应的特性参数(D和K)变得甚为复 杂,在固相反应动力学里称之为过渡范围,这 种机理较难用一个简单方程来描述,而只能按 不同情况采用一些近似的关系来表达。

Lee D. C 等^[2]根据试验结果,发现 CaO 颗 粒的转化率 *a*_i 与反应时间 *t* 的关系近似为指数 函数:

$$a_t = a_{\infty}(1 - e^{-t/\tau_p}) \tag{4}$$

式中, $\tau_{P} = \frac{\rho_{dc}}{b \cdot c_{SO_{2}}}$, ρ_{dc} 为 CaO 颗粒密度, $c_{SO_{2}}$ 为 SO₂的浓度, a_{∞} 为 CaO 的最大转化率,b为反应 速度系数。变换该式可得:

$$-\ln\left(1-\frac{a_t}{a_{\infty}}\right) = \frac{b \cdot c_{\mathrm{SO}_2}}{\rho_{\mathrm{dc}}}t \tag{5}$$

若所设机理正确, 在 $\left[-\ln\left(1-\frac{a_{t}}{a_{co}}\right)\right]$ 对 t 的图象

中,试验数据将会拟合成一直线,直线的斜率 等于 $\frac{b \cdot c_{SO_2}}{\rho_{dc}}$,从而可求出反应速度系数 b。该反 应速度系数包含化学和扩散2个因素。

3.2 常数 K 和系数 b 计算

对试验数据按上述方法处理。细颗粒(< 0.5 mm)脱硫反应遵从式(2)。图象在50 min 内的直线性很好,说明扩散因素的影响还很小, 宏观反应速度受化学反应动力学控制。循环流 化床燃烧脱硫时,通常石灰石的最佳粒度为0.2 -0.4 mm,属此范畴。加之,运行条件有利于 气固扩散,因为循环床运行在快速流态化区域, 固体充满整个炉膛,气固接触时间长,硫化表 面易于更新。可见,脱硫受化学反应动力学控 制,表2列出了化学反应速度常数 K 值的计算 结果。

粒度>0.5 mm 的颗粒脱硫反应比较复杂。

石灰石品种	$R_P(mm)$	$\rho_{\rm B}({\rm kg} \cdot {\rm mol}/{\rm m}^3)$	<i>T</i> (C)	SO ₂ (mol/kg)	$K \ (\times 10^{-4} \ {\rm m/s})$
贾汪	0.35	24.77	862	8.58×10 ⁻⁵	17.4
长山	0.35	23.95	863	8. 58×10 ^{−5}	19.9
铜山	0.35	24.47	863	8.58×10 ⁻⁵	19.7
	• 0.35	24.47	862	2.66 \times 10 ⁻⁴	13.2
	0.32	24.47	862	3.04 $\times 10^{-4}$	14.5
	0.20	24.47	863	2.66 $\times 10^{-4}$	9.36
	0.35	24.47	800	8.58×10 ⁻⁵	18.8
	0.35	24.47	. 921	8.58×10 ⁻⁵	21. 9

表2 石灰石脱硫反应 K 值的计算结果

脱硫 TG 曲线表明: 0.5-1.0 mm 颗粒的脱硫 过程分为2个阶段, 在30 min 以前 a_i 的增长比较 稳定,与细颗粒的脱硫情况相同,而30 min 后, a_i 的增长明显下降,说明反应层厚度逐渐增加, 孔隙减小,反应中扩散因素逐渐产生影响; 1-2 mm 颗粒在脱硫反应开始几分钟后, a_i 的增长 速率便有明显的下降,说明在该粒度下,扩散 因素几乎在整个过程对脱硫反应起作用。脱硫 反应遵从式(4),在 $\left[-\ln\left(1-\frac{a_i}{a_{\infty}}\right)\right]$ 对 t 的图中, 0.5-1.0 mm 的颗粒在30 min 后的图象,直线 性很好,而1.0-2.0 mm 的颗粒几乎在整个时 间范围内的直线性非常好,这就证实了上述反 应机理的讨论。增压流化床燃烧脱硫时,石灰 石的最佳粒度是0-3.0 mm,平均粒径1.0-1. 5 mm,属于此范畴。

当粒度为0.5-1.0 mm 时, b = 1254(min⁻¹);当粒度为1.0-2.0 mm 时, b = 1103(min⁻¹),计算中所用参数: $\rho_{dc} = 1.591 \times 10^3$ kg/m³, $c_{SO_2} = 1.9448 \times 10^{-2}$ kg/m³.

4 结论

(1)3种石灰石的 CaO 的转化率 a,有差别, 脱硫能力最强的是长山石灰石,铜山石灰石稍 差,贾汪石灰石的脱硫能力明显较差。

(2) 在流化床锅炉燃烧温度范围内(850-950℃),温度的变化对脱硫的影(下转第 58页) m处,其值为8.5×10⁻² V/m。

表4 A 导航台 DVOR/DME 环境电磁辐

射场强分布理论计算值(×10⁻² V/m)

与天线的 水平距离(m)	离地面高度(m)					
	1.7	5.0	10.0	15.0	20.0	
100	4.1	4.5	5.3	6.5	8.5	
200	4.7	5.1	5.9	6.8	7.9	
300	4.4	4.7	5.2	5.8	6.4	
400	4.0	4.2	4.6	4.9	5.4	
500	3.5	3.7	4.0	4.2	4.5	
1000	2.3	2.3	2.4	2.5	2.6	

该复合场强估算值由2部分组成。其一为 DME的理论计算值,其二为B台VOR实测值。 由于A台DVOR的发射功率比B台小,而反射 网面积又比B台大,因此A台DVOR形成的环 境电磁辐射场强必然小于B台的VOR。这就为 A台DVOR和DVOR/DME的环境电磁辐射场 强估算留有了充裕的安全量。

 2.2.2 A 台 DVOR/DME 电磁辐射环境影响 评价

在业已颁布的"电磁辐射防护规定"和"环境 电磁波卫生标准"中,后者对环境电磁辐射场强 的容许限值明显严于前者。本文采用"环境电磁 波卫生标准"作为本次电磁辐射环境影响评价的 依据。

由于 A 台 DVOR/DME 设备所产生的电磁 辐射包括了超短波和微波 2 个波段,同时,该设 备拟建置在居民住宅区域,因此应按标准中"混 合波段"和"一级标准"的要求作评价。DVOR/

(上接第30页)响不大,以温度偏高为好。

(3)反应气体中 SO₂的浓度对 CaO 转化率 a,有重大影响,随浓度的增加而增加,燃用高硫 煤的脱硫效果会比燃用低硫煤要好。

(4) 石灰石粒度越小, CaO 转化率 a, 越高。 小于 0.5 mm 的颗粒, 宏观反应速度受化学反 应动力学控制; 0.5-1.0 mm 的颗粒, 在测试 的后半期, 扩散阻力和化学反应阻力共同产生 影响; 1.0-2.0 mm 的颗粒, 扩散因素自始至 终发生作用。流化床燃烧中常以较大粒度的石 DME 中, DVOR 的容许环境电磁辐射一级标准 为<5V/m, DME 的容许一级标准为<0.1 W/ m²,即相当于<6.1 V/m。显然,即使 DVOR/ DME 所形成的环境电磁辐射中微波分量的权重 为 1, 拟建的 A 台 DVOR/DME 设备所产生的 电磁辐射也不致于构成对生活在其附近人群的 不良影响。

3 结论

本文就中国民航某导航台拟建的 VRB-510 型和 BNC-1020 型 DVOR/DME 设备进行电磁 辐射环境影响评价。结果显示,在以发射天线 轴线为中心,半径为 1000 m、距地面高度为 20 m 的区域内,辐射强度最高值不会大于 8.5× 10⁻² V/m,远低于"环境电磁波卫生标准" (GB9175-88)中超短波和微波混合波段辐射源 "一级标准"安全区容许场强的 6.1 V/m 限值。 表明目前我国民航系统使用较多的 DVOR/ DME 设备不会对其周围居住环境造成电磁辐射 污染危害。

参考文献

- 1 Tell. R A Proc. States. 1980, 68(1): 30
- 2 ANSI C95. 5-1981. Recommended practice for the measurements of hazardous electromagnetic fields and microwave
- 3 中华人民共和国国家环境保护局.电磁辐射防护规定, GB8702-88.中国标准出版社,北京,1989
- 4 中华人民共和国卫生部.环境电磁波卫生标准,GB9175 88.中国标准出版社,北京:1989
- 5 施浚人等. 核电子学与探测技术. 1990, 9(3): 220

灰石做脱硫剂, 应对该现象有足够重视。

试验研究是在常压热分析上进行的,所讨 论和计算的数据是从反应机理出发而得到的, 虽然工程上更关心的是石灰石脱硫的总体效果, 但这些数据为选择脱硫剂和提高其使用率指明 了途径。

参考文献

- Wen C Y. Industrial and Engineering Chemistry. 1968, 60
 (9): 34
- 2 Lee D C et al. AICHE. 1981, 27(3): 472

Key words: wastewater treatment, two-phese granular sludge, UASB, mathematic model, anionic exchange.

Study on the photodegradation of Dyes in Aqueous Solution over a Ag-loaded TiO_2 Catalyst. Jiang Weichuan et al. (Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027): Chin. J. Environ. Sci., 16(2), 1995, pp. 15–18

Photodegradation of dyes in aqueous solution was investigated by irradiating with a 300 watts high pressure mercury lamp and using silver loaded titanium as a catalyst. The results show that the Ag loaded TiO₂ had a higher catalytic activity than a pure TiO₂. An aqueous solution containing 50 mg/L of dye could be decoloured over a Ag loaded TiO₂ catalyst with a 40 – 60 min irradiation, which was 15–40 min less than that in the case of using a pure TiO₂ as a catalyst. The effects of tempreture, pH, photo-intensity and quantity of catalyst agent were also investigated. **Key words:** silver, catalyst, photodegradation, dye.

Radon Levels in the Regional Environment of Gejiu, Yunnan, and Their Relationship to the Geological Features. Lu Wei et al. (Tianjin Institute of Geology and Minerals, Tianjin 300107): Chin. J. Environ. Sci., 16(2), 1995, pp. 19-22

By using a SSNTD method, the study on the concentrations of radon and its distribution and transportation patterns in the regional environment of Gejiu was carried out, during the period of 1990 - 1992, through an environ-geological field survey and the soil and indoor monitoring at selected sites, with 479 data obtained. The results show that, although uranium or thorium ores had not yet discovered in this area, the soil radon levels were generally higher than the world average of soil radon in the earth's crust. In the residential houses located on geological faults, there was an average indoor radon level of up to 471. 9 Bq \cdot m⁻³, much higher than the average radon level measured in some parts of this country in recent years. In contrast to the results reported in domestic and international literatures, the indoor radon levels in this area were higher in summer and lower in winter and were positively correlated to the number of building storeys, with the indoor radon level at a top storey being as much as 2.70 times that at a ground storey. This could be related to the environmental and geological factors in Gejiu area. It was suggested that

the measures for preventing radon from causing a cancer should be taken, including the construction of residential houses at a distance far away from the geological faults, and the prevention of ascending air streams with radon radiation from the escape into the residential rooms.

Key words: Gejiu area, radon level, soil, indoor.

Study on the Combined Bacteria-Emulsion Process for Coal Desulfurization. Chen Min, Xu Fuming et al. (School of chemical Eng., Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094): Chin. J. Environ. Sci., 16(2), 1995, pp. 23-26

A study was made on the principles of a combined bacteria-emulsion process for removing sulfur from coal, the species of bacteria used for this purpose, and the operation conditions of this process. The results show that a combination of emulsification technology with microbial desulfurization technology has substantially improved the efficiency of desulfurization. During a period of 2 or 3 days, 53. 2% of pyrite were removed from coal at a total desulfurization rate of 32. 7%. The sulfur removal varies with the changes in the size of coal particle and the conditions of reaction, with a maximum removal of up to 47% in 2 days.

Key words: coal desulfurization, microbial desulfurization, combined bacteria-emulsion, desulfurization process.

Study on Desulfuration Characteristics of Limestone with Thermogravimetric Analysis Technique. Liu Qianxin, Ni Xiaofen et al. (Thermoenergy Eng. Research Institute, Southeast Univ., Nanjing 210008); Chin. J. Environ. Sci., 16(2), 1995, pp. 27-30

A thermogravimetric analyzer was used in studying the desulfuration reaction of limestones from Jiawang, Changshan and Tongshan in Xuzhou city. The effects of limestone type, desulfuration temperature, the concentration of SO₂ and limestone partical size on sorbent conversion rate were investigated; the values of constant K of chemical reaction velocity and the coefficient b of reaction velocity were calculated. A particle size of less than 0.5 mm gave a value of K in the range of $9.4 \times 10^{-4} - 22 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$; a particle size between 0.5 - 1.0 mm, $b = 1254 \text{ min}^{-1}$; and a particle size between 1.0 - 2.0 mm, $b = 1103 \text{ min}^{-1}$.

Key words: thermogravimetry, limestone, desulfuration.