

O_2/CO_2

刘彦 刘彦丰 徐江荣 著

O_2/CO_2 煤粉燃烧污染物 特性实验和理论研究



科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

O_2/CO_2 燃煤技术的研究尚处于探索阶段, 为了交流经验, 推动煤粉燃烧污染控制的发展, 作者结合近年来的研究成果编写了这本专著, 主要包括 O_2/CO_2 气氛中无孔纯碳颗粒燃烧特性研究、煤焦颗粒燃烧与气化的实验研究、 SO_2 钙基脱除的直接硫化特性及硫酸钙分解特性的热力学分析、 NO_x 燃煤排放特性分析, 以及煤粉在 O_2/CO_2 气氛燃烧火焰特性的数值模拟研究。试图对 O_2/CO_2 气氛下煤粉燃烧及污染排放机理进行理论和实验研究。

本书可供能源动力工程、环境工程、工程科学及相关的工程应用领域的教学与科研人员阅读, 也可作为热能工程、工程热物理、环境工程等领域的高年级本科生和研究生的参考教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

O_2/CO_2 煤粉燃烧污染物特性实验和理论研究/刘彦, 刘彦丰, 徐江荣著. —北京: 科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-025104-6

I. O_2 … II. ①刘…②刘…③徐… III. 粉煤燃烧-污染物-特性-研究 IV. TQ534 X784

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 130397 号

责任编辑: 姚庆爽/责任校对: 刘小梅

责任印制: 赵 博/封面设计: 鑫联必升

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

深海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 7 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 7 月第一次印刷 印张: 14

印数: 1—2 000 字数: 266 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈路通〉)

前 言

能源是人类赖以生存和发展的基础，煤粉燃烧是提供能源的主要方式。随着经济的发展，供电需求与日俱增，电厂燃煤任务迫切，燃煤过程中有害物质的排放所导致的环境问题得到越来越多的重视。燃煤电厂的污染物排放控制一直是环境保护中关注的焦点问题。对燃煤电厂污染的认识逐渐经历了从烟尘黑度污染、硫氧化物（ SO_x ）污染、氮氧化物（ NO_x ）污染，逐步深入到对温室气体、有毒痕量元素污染层面上来。

温室效应成为人类面临的最重大环境问题之一，它导致了全球的转暖、极端气候事件的频繁发生。燃煤 CO_2 排放对温室效应的“贡献”首屈一指，占总排放量的 80% 左右。 NO_x 同 SO_2 是酸雨形成的主要根源，其影响波及到森林、湖泊、农业生产、建筑等方面，它们被列为重大的环保问题。我国作为煤炭消费大国， CO_2 年排放量仅次于美国，高居世界第二位，其中，电力消耗占煤炭总消费量的 84%。从我国能源现状来看，短期内煤炭还不可能被大量的清洁燃料所替代，仍将作为我们的主体燃料，开发新型洁净煤燃烧技术降低电力生产中污染物排放势在必行。

传统燃煤过程 CO_2 排放浓度基本在 15% 以内，对其进行回收利用前的分离过程较为复杂，必须严格控制排烟中 SO_2 等酸性气体及灰尘浓度，需要附加脱硫处理和烟气除尘设备，成本过高；近年来部分烟气循环的 O_2/CO_2 煤粉燃烧技术日渐得到世界各国的关注。该技术以纯氧代替空气，并与烟气再循环相结合，排烟 CO_2 浓度提高到 90% 以上，可以不必分离而将大部分的烟气直接液化处理，方便了 CO_2 的回收利用。同时，因为减少了占空气 79% 不支持燃烧的 N_2 所致的排烟热量损失，使燃烧效率得到很大提高，促进了能源的有效利用，使得此技术成为较具发展前景的前瞻技术。

国内就此技术的研究方兴未艾，华中科技大学、清华大学、东南大学、华北电力大学及浙江大学等都进行了相应的研究，但目前可以提供的有关 O_2/CO_2 燃烧技术的参考信息较少，对其研究尚处于探索阶段，未探明的、不确定的问题还很多，为了交流经验，推动其研究发展，作者编写了这本学术专著，以便探索其新的潜在优势，为开发多种污染物的联合控制途径，提供一定的基础性技术支持。

本书针对传统燃煤过程、污染物排放问题，研究了 O_2/CO_2 气氛下煤粉燃烧特性、煤焦化特性； SO_2 钙基脱除的直接硫化特性及添加剂改性的影响；硫酸

钙分解的热力学特性；分析 O₂/CO₂ 气氛下燃煤 NO_x 排放特性及影响 NO 生成的各个环节中 N 的行为特性；数值模拟研究燃烧过程火焰特性；最后对 O₂/CO₂ 气氛下痕量元素排放规律做进一步讨论。本书的主要内容来源于作者近年研究的积累，是一些原创性的研究结果，但受实验设备仪器条件所限，加之国内外可借鉴的相关研究资料较少，自身的经验和水平有限，书中的内容定有很多纰漏与不妥之处，恳请读者批评指正。同时，实验是在相同仪器不同气氛条件下进行，得出的结果更适合于作比较之用。

本书作者的研究工作受益于岑可法院士、周俊虎教授及阎维平教授等各位导师的指点，在此深表感谢！由于作者水平有限，实不敢引用大家之名，诚请海涵！感谢杭州电子科技大学科技处学术专著基金的资助！同时，向本书的责任编辑和科学出版社领导的大力支持和付出的辛劳表示由衷的感谢！感谢同事们、同学及家人的关心和支持！也敬请从事相关研究的专家们给我们提供宝贵意见，在此表示诚挚感谢！

作 者

2009 年 3 月

于杭州电子科技大学

目 录

前言

第一篇 绪 论

第 1 章 绪论	3
1.1 研究背景	3
1.1.1 能源概况及现存环境污染问题	3
1.1.2 目前 SO_2 主要控制技术手段	4
1.1.3 高温炉内喷钙脱硫机理研究现状	6
1.1.4 燃煤 NO_x 污染排放及控制手段	15
1.1.5 燃煤重金属迁移特性研究	17
1.2 O_2/CO_2 技术的提出及研究意义	19
1.2.1 O_2/CO_2 技术的提出背景	19
1.2.2 O_2/CO_2 技术研究意义	20
1.2.3 O_2/CO_2 煤粉混燃技术研究状况	22
1.2.4 技术经济可行性分析	23
1.3 本书主要研究内容	26
参考文献	26

第二篇 煤焦的燃烧和模拟

第 2 章 煤焦燃烧与气化过程的研究现状及分析	35
2.1 引言	35
2.2 煤焦的物理和化学结构	35
2.2.1 煤焦的物理结构	36
2.2.2 煤焦的化学结构	37
2.2.3 煤的岩相学结构	38
2.3 煤焦燃烧与气化的物理化学过程	38
2.3.1 反应表面积的划分	38
2.3.2 反应过程的划分	39
2.3.3 反应控制区域的划分	39
2.4 煤焦燃烧与气化的化学反应机理	40

2.4.1 表面非均相化学反应机理	40
2.4.2 颗粒周围的均相化学反应	42
2.5 煤焦的反应性与反应速率的表示方法	43
2.5.1 煤焦反应性的表示	43
2.5.2 反应速率的表示	43
2.6 煤焦反应速率的模拟	44
2.6.1 总体反应速率的模拟	44
2.6.2 内在反应速率及孔结构的模拟	45
2.7 影响煤焦燃烧与气化过程的其他因素	49
2.8 煤焦反应动力学研究方法	49
2.8.1 管式沉降炉	49
2.8.2 热重分析技术	50
2.9 典型煤焦的燃烧与气化的动力学参数	50
2.10 小结	52
参考文献	52
第3章 无孔纯碳颗粒在 O₂/CO₂ 混合气氛中燃烧的理论模拟	58
3.1 引言	58
3.2 单颗粒碳反应的理论模型	59
3.2.1 问题的物理描述	59
3.2.2 问题的数学描述	59
3.2.3 模型的分析求解	60
3.2.4 计算中参数的选择	62
3.3 模拟结果与分析	63
3.3.1 气相反应参数对碳粒反应速率的影响	63
3.3.2 环境温度和 O ₂ /CO ₂ 体积比对碳粒反应速率的影响	66
3.3.3 颗粒粒径的影响	67
3.4 小结	68
参考文献	69
第4章 煤焦在高浓度 CO₂ 下燃烧与气化的 TGA 实验研究	71
4.1 实验仪器及实验工况	71
4.1.1 实验样品	71
4.1.2 实验仪器及实验方法	71
4.2 实验结果	72
4.3 实验的模拟计算	75
4.3.1 理论模型的比较	75

4.3.2 理论模型的改进	76
4.3.3 反应动力学参数的计算	78
4.4 小结	80
参考文献	80
第5章 煤焦在高浓度 CO₂ 下燃烧与气化的 EFR 实验研究	82
5.1 实验系统介绍	82
5.1.1 携带炉炉体部分	83
5.1.2 微量给粉装置	83
5.1.3 燃烧器及送风系统	83
5.1.4 取样和气氛分析	84
5.1.5 电源柜与温控装置	84
5.2 实验工况及实验过程	84
5.2.1 实验工况	85
5.2.2 实验过程	85
5.3 实验结果	85
5.4 携带炉中气相和颗粒速度、温度的分析计算	89
5.4.1 颗粒的运动历程	89
5.4.2 颗粒的温度历程	92
5.5 实验的模拟计算	93
5.6 小结	95
参考文献	95
第6章 O₂/CO₂ 煤粉燃烧特性研究及固硫特性的初步讨论	97
6.1 引言	97
6.2 热重分析 O ₂ /CO ₂ -空气煤粉燃烧特性比较	97
6.2.1 热重分析概念	98
6.2.2 实验分析指标	99
6.2.3 煤粉 O ₂ /CO ₂ -空气气氛下燃烧特性实验比较	99
6.3 O ₂ /CO ₂ 气氛与空气气氛燃煤钙基固硫特性比较	107
6.4 煤粉燃烧灰分分析	110
6.5 小结	112
参考文献	113
第7章 O₂/CO₂ 煤粉燃烧钙基脱硫特性研究	115
7.1 引言	115
7.2 传统脱硫反应存在的问题	115
7.3 O ₂ /CO ₂ 气氛下钙基脱硫规律实验研究	116

7.3.1	热重硫化反应实验研究	116
7.3.2	沉降炉 O ₂ /CO ₂ 煤粉燃烧钙基脱硫实验分析	123
7.3.3	孔隙结构、SEM 及 XRD 测试分析	130
7.4	小结	135
	参考文献	136
第 8 章	O₂/CO₂ 气氛下硫酸钙分解特性研究	139
8.1	引言	139
8.2	硫酸钙高温条件热力学分析	139
8.2.1	硫酸钙高温分解热力学特性	139
8.2.2	直接硫化反应对硫酸钙高温分解特性影响	143
8.3	硫酸钙分解实验研究	145
8.3.1	实验结果分析	146
8.3.2	动力学参数确定	149
8.4	不同硫化过程对 CaSO ₄ 产物层发展的影响	150
8.5	小结	152
	参考文献	153
第 9 章	金属盐对炉内钙基直接硫化反应的影响	154
9.1	引言	154
9.2	实验设备及方法	154
9.2.1	实验仪器及条件	154
9.2.2	实验步骤	155
9.2.3	实验结果与讨论	155
9.3	小结	164
	参考文献	165
第 10 章	O₂/CO₂ 煤粉燃烧 NO_x 生成特性实验研究	166
10.1	引言	166
10.2	NO _x 生成特性实验概述	166
10.3	沉降炉煤粉燃烧 NO _x 释放实验研究	167
10.3.1	实验条件	167
10.3.2	实验结果及分析	168
10.4	甲烷气体模拟烟气分析 NO 生成实验	172
10.4.1	实验条件	172
10.4.2	分析结果	173
10.4.3	燃料氮与循环氮的相互作用	175
10.5	小结	177

参考文献	178
第 11 章 O_2/CO_2 煤粉燃烧的数值模拟	180
11.1 引言	180
11.2 煤粉燃烧气-固两相流动概述	180
11.2.1 各种模型的选择	180
11.3 本节采用的模型及数值计算方法	187
11.3.1 网格的划分	188
11.3.2 模型的选择及边界条件	188
11.3.3 模拟结果及分析	192
11.4 小结	198
参考文献	198

第三篇 O_2/CO_2 气氛重金属汞生成特性研究

第 12 章 O_2/CO_2 燃煤气氛重金属汞形态分布	203
12.1 引言	203
12.2 实验装置和方法	203
12.3 实验结果与分析	205
12.3.1 O_2/CO_2 和空气气氛下烟气中汞形态随温度分布的差异	205
12.3.2 O_2/CO_2 气氛下不同煤种烟气中汞形态分布的差异	207
12.3.3 O_2/CO_2 气氛对灰中汞含量的影响	208
12.4 小结	209
参考文献	210

第一篇 绪 论

2

12
R

04

04

04

04

04

04

04

04

04

04

04

04

04

04

04

04

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景

1.1.1 能源概况及现存环境污染问题

能源是人类赖以生存和发展的基础，随着人类的发展，能源的消耗也随之加剧，能源生产和消费方式对环境的影响日益突出，当前，世界各国面临着经济发展和环境保护相互协调的问题。

煤粉燃烧是提供能源的主要方式。随着经济的发展，供电需求与日俱增，电厂燃煤任务迫切。燃煤电厂的污染物排放控制一直是环境保护中关注的焦点问题，在对燃煤电厂污染问题渐进认识过程中，逐渐从面临烟尘黑度、硫氧化物 (SO_x)、氮氧化物 (NO_x)，深入到温室气体、有毒痕量元素等不容忽视的环境问题。

煤炭资源在中国一次能源构成中占据重要的地位，约为目前已探明的矿物能源资源的 90%。据专家预测，到 2010 年，中国一次能源消费构成中煤炭仍占 60% 左右，到 2050 年煤炭将占到 50% 左右，也就是说，中国以煤为主的能源生产和消费结构在相当长的时间内不会有根本性的变化。

中国以煤为主的能源消耗结构造成了大气环境质量的严重恶化，使我们在生态环境上付出高昂的代价^[1]。尽管这几年我国政府在包括加大环境污染治理力度等方面做出积极的努力，但中国的能源工业仍承担结构调整、环境污染治理和能源安全供应的三大主要任务。

燃煤所导致的温室效应、酸雨酸雾的形成、重金属污染成为人类面临的最重大环境问题。近年来国际社会不得不携起手来共同研讨污染物的成因、危害与控制。尽管过去 20 多年中各国尽了各自的努力，但能源需求和物质生产的需求导致了各种前体物的排放呈不断增加的趋势，所造成的经济损失数以亿计。目睹这一问题的严重性，世界各国清醒地意识到着手采取相应技术措施的必要性，并以政策的形式把这一环境因素与投资项目充分结合起来，以积极主动地采用预防方式来替代日后不得不花更大力气进行补救的被动应急方式。

我国是煤炭消费大国，从表 1.1 所示的我国能源现状来看，短期内煤炭还不可能被大量的清洁燃料所替代，仍将作为我们的主体燃料。为达到环保协同节能的作用，解决能源应用和环境保护之间的矛盾，开发新型洁净煤燃烧技术降低电力生产中多种污染物联合排放势在必行。

表 1.1 中国历年能源消耗总量和构成

年份	能源消耗总量/Mtce ^①	构成/%			
		煤炭	石油	天然气	水电
1980	602.75	72.2	20.7	3.1	4.0
1985	766.82	75.8	17.1	2.2	4.9
1990	987.03	76.2	16.6	2.1	5.1
1995	1311.76	74.6	17.5	1.8	6.1
1996	1389.48	74.7	18.0	1.8	5.5
1997	1377.98	71.5	20.4	1.7	6.2
1998	1322.14	69.6	21.5	2.2	6.7
1999	1301.19	68.0	23.2	2.2	6.7
2000	1302.97	66.1	24.6	2.5	6.8
2001	1320.00	67.0	23.6	2.5	6.9

① Mtce 为百万吨标煤。

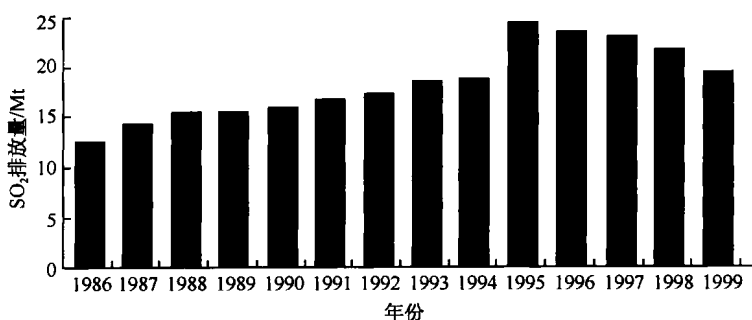
1.1.2 目前 SO₂ 主要控制技术手段

自 20 世纪 70 年代初, 日本和美国率先实施了控制 SO₂ 排放的战略措施以来, 许多国家也相继制定了严格的 SO₂ 排放标准和中长期的发展战略, 30 多个国家签署的长距离跨国界大气污染公约的制定, 加速了控制 SO₂ 的步伐, 大大促进了有关控制技术的发展, 使 SO₂ 排放得到很大的削减^[2]。

随着近年来经济的快速发展, 我国对能源的需求也在不断增加。而我国是一个以煤为主要能源结构的能源生产、消费大国, 煤炭在我国能源结构中所占的比重达到 76%, 燃煤 SO₂ 排放占总排放量的 87%, 燃煤电厂 SO₂ 排放约占全国总排放量的 35%~60%, 比例较大、排放量较多, 我国是 SO₂ 污染大户^[3]。

图 1.1 为我国历年来的 SO₂ 排放量^[4], 其中 1995 年中国 SO₂ 排放达到 2.37×10^7 t, 居世界首位。根据现有的一次能源探明的储蓄中, 煤炭仍将是未来的主要能源, 到 2020 年预计水电占 20%、核电占 5%、新能源占 1.8%、煤电仍将占 73.2%^[5], 并将继续发挥更大的作用。而由 SO₂ 排放量与煤炭消耗量的密切关系, 可见未来 20 年内 SO₂ 污染排放将保持较高水平。联合国环境规划署资助项目“将环境因素纳入能源规划 (incorporation of environmental consideration in energy planting)”研究表明^[6], 若不采取有效的控制措施, 按照中国目前的能源政策, 到 2020 年 SO₂ 排放将会达到 3.5×10^7 t。

削减和控制燃煤 SO₂ 污染是当务之急, 这给我国能源和环境部门带来了严峻的挑战。同时, 能源的利用率较低, 整体的能源利用率不到 30%, 这使单位产值消耗燃料增加, 造成了极大的浪费, 也相应地增加了污染排放。如何解决燃煤带来的环境影响, 使现有能源系统更有效地向环境无害化转化是非常重要的问题。所以我国 SO₂ 的重点控制应放在火电厂, 用开发高效低污染洁净煤技术来满

图 1.1 我国历年来的 SO₂ 排放量

足不断增加的能源需求,以达到环保协同节能的作用,解决能源供应和环境保护之间的矛盾。

SO₂ 污染排放成为燃煤痼疾,对其研究由来已久,解决此污染迫在眉睫。洁净煤技术重点是控制污染物排放,同时提高机组热效率,所采用的技术措施种类很多,包括洗选煤技术、型煤技术、高效低污染燃烧技术、烟气除尘脱硫技术等。就目前来说,人们将这些技术分为燃烧前脱硫、燃烧中脱硫及燃烧后脱硫。燃前脱硫洁净煤技术包括煤炭洗选、煤气化、煤液化和水煤浆技术,燃烧中洁净煤技术包括循环流化床燃烧技术、煤气联合循环发电、型煤等,众多的烟气脱硫技术则属于煤燃烧后的洁净技术。在对洁净煤燃烧法律修正的一二期执行过程中,SO₂ 排放控制在 1990 年的水平,于是它逐渐被许多人认知是卓有成效的。其中控制 SO₂ 排放有三个最基本的步骤:燃烧前脱硫(煤脱硫)、燃烧中脱硫(炉内脱硫)、然后脱硫(烟气脱硫)。燃烧前脱硫指在燃烧前通过各种方法对煤进行净化,去除煤中部分硫分,按用户对煤质的要求实行供应,为后续的深加工和转化创造了必要条件,同时也为燃烧后昂贵的烟气净化和污染控制减轻负担。煤炭洗选脱硫技术包括:物理脱硫、化学脱硫、生物脱硫、温和净化脱硫^[7]。每种又细分为不同的方法,形成的种类很多,但就其经济性及提高大型选煤设备的可靠性来说其仍有待发展。所谓烟气脱硫就是应用化学和物理的方法将烟气中的 SO₂ 予以固定和去除。烟气脱硫(FGD)一般分为湿法和干法、半干法^[8]。湿法烟气脱硫技术(WFGD),脱硫反应速度快、效率高,过程很有效,但投资和运行费用很昂贵,脱硫产物处理较难,易造成二次污染,目前还很难应用于许多发电厂;干法烟气脱硫技术(DFGD)无污水和废酸排出,设备腐蚀小,但效率低,反应速度慢,设备庞大,不适于目前电厂的改造;半干法烟气脱硫(SDFGD)兼有两者优点,但同样因其投资费用昂贵而不能得到很好的应用。目前的洁净煤技术的脱硫状况聚焦于燃烧中脱硫,它可分为沸腾床脱硫、循环床脱硫、炉内喷钙脱硫,即在炉内高温区以钙基添加剂的加入来控制 SO₂ 的排放,系统较

为简单,价格相对低廉,是一项较有潜力的改造措施。与此过程有关的数值模拟、实验研究等工作逐渐被展开,并逐步运用于新电厂的组建中。“七五”期间,喷钙脱硫技术攻关研究取得了一系列成果,炉内喷钙脱硫以其占地面积小、设备投资低等优点,被专家认为是最适合中国国情的脱硫技术。“八五”期间,为进一步掌握炉内喷钙脱硫方法的各项技术环节,在实验室研究的基础上,并在工业炉上进行了示范性考核研究。

尽管此技术在逐步得到广泛应用,然而并不是说与此过程有关的控制设备、经济问题都已得到很好解决。燃烧脱硫效率低、对设备产生严重的磨损、粉粒排放严重等造成另一种环境污染,要从根本上解决这样的问题,我们应当从反应过程机理入手,从中探寻规律性加以改进完善,进而解决脱硫效率低等问题,达到最终的控硫目的。

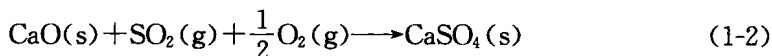
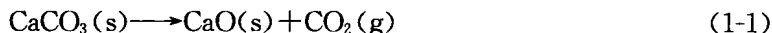
1.1.3 高温炉内喷钙脱硫机理研究现状

目前炉内钙基脱硫技术适合我国基本国情,在国内有着很大的发展市场。但欲在效率这一关键性的问题上有较大的突破,需要我们对添加剂本身的性能及脱硫过程所涉及各个环节,进行较详细的了解。

1.1.3.1 硫化过程现象分析

喷射添加剂可以在烟气流动过程中不同阶段进行,炉内脱硫一般在炉膛上部800~1200℃,这个温区可以促使快速发生反应。当添加剂喷入到炉膛后,它煅烧分解产生较高的孔隙、较高比表面积 of CaO,并在氧气出现时与SO₂反应生成CaSO₄。

此过程的反应机理为



硫化过程实际上包括三个阶段,即煅烧、烧结、硫化。尽管煅烧、烧结、硫化的时间范围不同,但它们是相互交叉,又相互作用的,每一部分的作用程度又取决于炉内的条件,从而最终综合地影响了添加剂的利用率及脱硫率。添加剂转化程度是以其物理结构变化来反映,物理结构中重要的参数为比表面积和孔隙率。前者影响速率,后者影响气相在反应剂中扩散到内部表面积的量以及聚于颗粒内表面的反应产物层的量,也即产物层形成最终的转化。研究的最终目标是最充分的煅烧、最少量的烧结、最大限度的硫化。

脱硫过程为气固非催化反应,添加剂喷入炉膛内首先发生煅烧分解为CaO,此时比表面积增加被认为是活化阶段。Powell等^[9]认为此过程是化学反应控制

机理, 并指出煅烧速率与孔的表面积成比例, 这一结论后来被 Borgwardt^[10] 予以肯定, 并在温度为 700℃、粒径为 2~10μm 条件下对 Ca(OH)₂、CaCO₃ 测得最大的比表面积分别为 100m²/mg、80m²/mg, 此时没有发生明显的烧结现象。

但初生的 CaO 并不能保持这样高的多孔结构, 1985 年 Beittel^[11] 在 1040~1180℃ 进行碳酸钙炉内脱硫时, 发现表面积随时间迅速减少。同年, Mai 等^[12] 在 1425K、100s 内得到脱硫剂的利用率仅有 30%, 究其原因因为烧结现象的发生。烧结出现时孔隙减少, 孔隙的减少是因熔融核之间的聚合、小晶粒合成大晶粒, 引起 CaO 的代表表面积活性的 BET 表面积减少, 这是一失去活化的阶段。

烧结首先是在冶金领域中被 Rhine 等^[13] 提出, 被定义为固体颗粒加热到低于其熔点而发生结团的现象, 它减弱了物质的流动性。而硫化反应中烧结现象的详细解释是由 Borgwardt^[14] 提出, 并得出任何时间下的比表面积和烧结参数, 如温度、气体成分、表面张力之间的关系, 并把表面积的减少速率用 $[(S_0 - S)/S_0]^\gamma = k_i \cdot t$ 表示。其中 γ 为控制机理的参数, k_i 为烧结常数, 随温度指数增加, 数据分析有 γ 为 2.7, 对应于晶格扩散。

促使烧结产生的因素很多, 如温度、水蒸气和 CO₂ 的出现及颗粒尺寸和不纯度。Borgwardt^[14] 等在温度为 700~1100℃ 条件下测量了 CaO 的烧结速率, 并比较了 CaCO₃、Ca(OH)₂ 生成 CaO 的烧结特性, 发现后者的烧结较严重。Mai 等^[12] 的实验中 also 发现当温度为 1012~1152℃, 最大比表面积因烧结的出现降低了 35%, 烧结速率随温度提高而快速增加。同时因为燃煤气化炉中 H₂O、CO₂ 为烟气中的主要成分, 有必要考虑它们对烧结的影响。Simons 等^[15] 对 Ca(OH)₂ 的情况做了分析, 认为水蒸气的产生阻止了 Ca(OH)₂ 的分解; 而 Borgwardt^[14] 较详细地分析了 CaO 在含 H₂O 和 CO₂ 的气氛中的烧结情况, H₂O、CO₂ 的出现使孔隙迅速减少, 烧结作用被加速。German 等^[16] 从实验中发现当颗粒尺寸为 2~20μm 时, 表面积的减少与颗粒尺寸无关, 而受温度、不纯度的影响很大。在给定温度下, 不纯度增加了烧结速率, 烧结中期孔隙率随时间呈对数规律减少, 最终影响了扩散过程的顺利进行^[17,18]。

硫化就是活化降低的阶段, 因为在硫化反应中生成的 CaSO₄ 摩尔体积较大, 这样 CaO 硫化反应因产物 CaSO₄ 的形成, 失去了一些表面积, 反应被阻止。硫化反应适宜的温度为 800~1200℃, 温度越高, 捕捉能力越强, 高于 1200℃ CaSO₄ 开始分解, 捕捉能力下降^[19]。

钙基添加剂对硫的捕捉发生在炉内喷射极短的时间内^[20,21], 所以准确估计添加剂的滞留时间、快速加热和冷却添加剂都存在的问题, 因此需要相应的配套实验设备来提供短时的硫化数据^[22]。

通过对硫化过程出现的三种基本现象的分析, 目的在于透过现象让我们更深刻地去了解反应过程的本质和机理。

1.1.3.2 添加剂特性实验研究

脱硫反应是气固两相反应,对相关的硫化反应现象进行深入研究表明,SO₂捕捉程度因添加剂的不同而存在不同脱除效果,主要原因在于它们的组分不同及其结构特性,即比表面积和孔径分布的不同,从而反映在颗粒的煅烧、硫化、烧结程度及特性上的不同,这些因素对总体的硫化行为具有决定性的作用。为了提高添加剂的反应性,可以通过改变粒子的尺寸、加入催化剂来增加反应的表面积及其反应活性,使其脱硫品质得到相应的提高。

在分析粒子尺寸的影响时,Borgwardt^[14]发现小颗粒添加剂的煅烧产生的CaO具有很高的表面积,这样可以减少孔的扩散阻力,使SO₂与CaO的反应更易进行;Fan等^[23]也得出小颗粒具有较快的反应速率,当尺寸小于5μm时,优势更为明显;Milne等对Ca(OH)₂^[24]分析时也得出相同的结论。目前,超细颗粒的研究更进一步证实小粒子在脱硫方面的相对优势,它可以在并不苛求的条件下达到较好的脱硫效果^[25]。

硫化反应特性与其成分密切相关,常用的钙基添加剂主要为碳酸钙和氢氧化钙。Gullett等^[26]比较了两者的不同,得出Ca(OH)₂因其晶体结构及其制备情况,成为多孔的具有较高表面积,而CaCO₃表现出非孔结构。前者产物层开放的结构为水分的释放提供了较小的扩散阻力,从而产生较多孔的CaO。在相同的条件下,粒子尺寸低于5μm时,两者的不同表现在前30ms,其后Ca(OH)₂的优势消失。

添加剂的物理结构特性,如比表面积和孔隙率对其反应性能起着很重要的作用,对这些因素进行优化成为许多研究者进行尝试的目标。近年Mahuli等^[27]对CaCO₃进行改性,得到的转化率高达70%。它是由Ca(OH)₂悬浮液在鼓泡反应器中通过碳酸化预制,生成的CaCO₃具有高的表面积、孔容积,孔隙特性被优化。并应用孔结构进化理论研究分析了它们的反应动力特性,得出在所进行的反应条件下,最优孔尺寸为50~200Å,为硫化反应提供了足够大的比表面积,而不致引起孔的堵塞及孔入口的闭合。

针对反应中扩散控制机理特性,研究者分析了不纯物的加入对扩散过程的影响,得出外加剂使硫化转化更充分。这方面的研究工作有:van Houte^[28]在对石灰石和石膏进行脱硫实验时,加入2% (质量分数) CaCl₂,发现反应速率因CaCl₂的加入出现相当程度的增加,而反应的活化能并没有发生很大的改变。相似的结论还有Darini^[29]等,发现粒子的尺寸分布也有明显改善,这种影响在850℃下达最大。

其他对添加剂进行改进的手段还有陈鸿伟等^[30]借助乙醇对CaO进行调试,得出在水化温度为15℃、乙醇/水混合比率为50%、反应温度为1100℃时,CaO