

干性条件下脱硫反应中孔分布模型的研究

刘妮¹, 骆仲泐², 程乐鸣², 岑可法²

(1. 上海理工大学动力工程学院, 上海市杨浦区 200093;

2. 浙江大学热能工程研究所, 浙江省杭州市 310027)

PORE SIZE DISTRIBUTION MODEL FOR SULFATION OF CALCIUM-BASED SORBENT

LIU Ni¹, LUO Zhong-yang², CHENG Le-ming², CEN Ke-fa²

(1. College of Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Yangpu District, Shanghai 200093, China; 2. Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: There has been significant interest in the reaction mechanism of limestone with sulfur dioxide. In this paper, the pore size distribution of calcined sorbent shows following Gaussian function according to the mercury porosimetry experiments. A pore size distribution model has been established on the basis of mercury porosimetry measurement, which has been used to simulate the process sulfation reaction of desulfurizer occur in furnace. The calculations make good agreement with experiments carried out on five different sorbents in fluidized bed reactor. The pore size distribution model explains the effects of various factors such as particle size, pore size distribution and concentration of SO₂ on CaO conversion. The results show that pores of a radius in the range 100-600nm remain high CaO conversion.

KEY WORDS: Thermal power engineering; Desulfurization; Calcium-based sorbent; CaO conversion; Pore size distribution model

摘要: 该文利用压汞分析微观手段,对吸收剂孔结构的实验数据提出脱硫剂的孔径分布满足高斯函数分布形式,在此基础上,充分考虑了吸收剂颗粒内部孔结构在硫化反应过程中的变化,建立了干性条件下SO₂和多孔CaO反应的孔分布数学模型。模型计算结果与试验结果吻合较好,能够很好地反映脱硫反应的本质过程,可以用来预测脱硫剂的钙转化率。

关键词: 热能动力工程; 脱硫; 钙基吸收剂; 钙转化率; 孔分布模型

1 引言

SO₂和钙基吸收剂之间的反应可以认为是一个非均相气固反应,包括吸收剂的煅烧和CaO固硫反

应过程。因为煅烧反应发生的比较迅速,因此,在建立模型时通常可以忽略煅烧过程。吸收剂煅烧后形成的CaO为主要反应物,CaO固硫反应模型可根据CaO颗粒的特征形式划分为3类^[1-6]:未反应收缩核模型,晶粒模型和孔模型。晶粒模型在物理结构上与实际的反应过程比较接近,但是,晶粒的尺寸和形状必须通过测量与模型相关的多孔结构来确定,前人所建立的晶粒模型用的都是平均大小的晶粒尺寸,这使得模型的准确性受到了限制^[7-9]。孔模型更详细地考虑了孔结构的特征^[10]。本文在现有的压汞分析以及扫描电镜等微观手段对吸收剂孔结构的测量及其数据的基础上,并充分考虑了吸收剂颗粒内部的孔分布规律,建立了孔分布模型,进一步利用小型流化床反应器中的实验数据对模型进行了验证。模型的建立可为干法脱硫反应过程的实际应用提供理论指导。

2 脱硫剂孔结构的数学描述

图1所示为该模型的物理结构示意图。吸收剂结构的变化增加了反应模型的复杂性,因此对模型做了下面的假设:

(1) 吸收剂经过充分煅烧,所研究的颗粒内仅包含有CaO反应物;

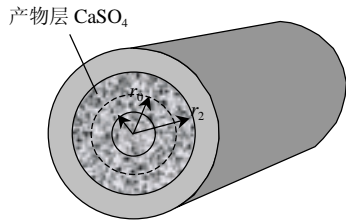
(2) 反应过程中颗粒粒径保持不变,不考虑烧结或者颗粒尺寸的膨胀;

(3) 直径为 d_p 的多孔球形颗粒是由不同大小的圆柱形孔组成,每个孔都具有通往外表面的通道;

(4) 忽略系统内温度的变化^[11];

(5) 固硫反应对于SO₂浓度为一级反应,对于

O₂ 浓度为零级反应，且反应不可逆；
 (6) 不考虑外部传质阻力的影响。



注：r₀—初始孔径；r₁—硫化反应过程中的孔径；
 r₂—孔中 CaSO₄/CaO 反应界面处的孔径。

图1 反应过程中模型的孔径变化示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pore structure development

脱硫剂煅烧后的孔结构是影响脱硫反应性能的主要因素之一。本文采用 Quantachrome PoreMaster 60 型全自动压汞分析仪对吸收剂的孔结构特性进行了实验研究。压汞仪测量的基本原理为汞对大多数固体材料具有非润湿性，需要借助外力才能进入固体孔隙中。对于圆柱型孔模型，汞能进入的孔的大小与压力符合 Washburn 方程。仪器可以测定的孔直径范围为 426~0.0036μm，最高工作压力可达 60000Psi，约 413.688 MPa。

图 2 和 3 给出了实验得到的典型石灰石的孔径分布曲线，可以看出孔容积分布随着孔半径的变化呈现峰值现象。

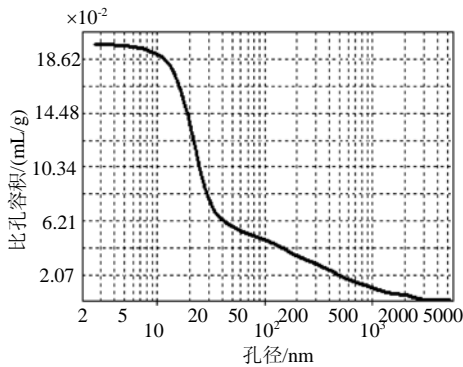


图2 典型石灰石的累积比孔容积分布曲线

Fig. 2 Normalized volume versus pore size of typical limestone

结合压汞实验数据，可知孔容积和孔径之间的关系为

$$\Delta V(r) = \pi r^2 l_p \quad (1)$$

式中 $\Delta V(r)$ 为孔径 r 到 $r + \Delta r$ 之间的孔的比孔容积； l_p 为颗粒内孔径为 r 的圆柱形孔的总长度。

令 $f(r) = dV / dr \quad (2)$

假设孔径分布函数 $f(r)$ 满足 Gaussian 函数分布形式，即

$$f(r) = A / (\sqrt{\pi/2} \sigma) \cdot \exp(-2(r - \mu)^2 / \sigma^2) \quad (3)$$

式中 σ 为方差； A 为由实验数据拟合的参数； μ 为最大 dV/dr 所对应的孔半径，也称为最可几半径。

图 4 为 Gaussian 分布函数与实验数据的比较。从图上可以看出，本文的假设与实验数据拟合得非常好，因此 Gaussian 分布函数可以用来描述煅烧吸收剂的孔径分布。

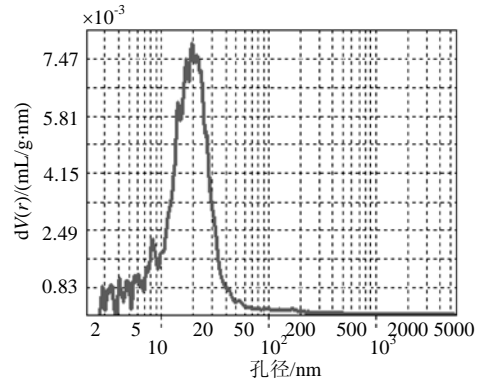


图3 石灰石的比孔容积对孔径的微分曲线
 Fig. 3 dV(r) versus pore size of limestone

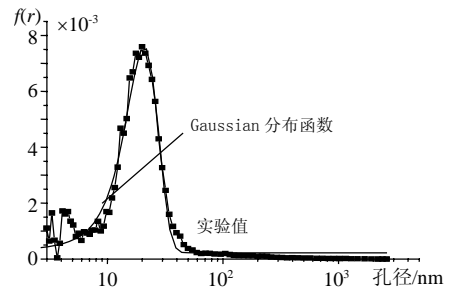


图4 孔径分布的 Gaussian 函数与实验值的比较
 Fig. 4 Comparison of Gaussian function with experimental data of pore size distribution

3 孔分布数学模型的建立

首先研究单个圆柱孔的变化。假设孔长度 l_p 与孔径 r_1 成比例，为了确定孔长度，引入无量纲参数 λ ，定义 λ 为孔口面积与颗粒的外部可用比表面积之比，即

$$\lambda = \sum_{r_1} \frac{\Delta V(r_1)}{l_p} / \frac{\pi d_p^2}{\frac{1}{6} \pi d_p^3 (1 - \varepsilon_{CaO}) \rho_{CaO}} \quad (4)$$

则

$$\frac{\lambda \pi d_p^2}{\frac{1}{6} \pi d_p^3 (1 - \varepsilon_{CaO}) \rho_{CaO}} = \sum_{r_1} \frac{\Delta V(r_1)}{l_p} = \int_0^{r_{max}} \frac{f(r_1)}{l_p} dr_1 \quad (5)$$

式(5)说明孔长度 l_p 同时也与颗粒直径 d_p 成比例，因此定义孔长度为

$$l_p = \beta \varepsilon_{CaO} d_p r_1 \quad (6)$$

由式(5)和(6)可以推导出 β 的表达式为

$$\beta = \frac{1}{6\lambda V_0} \sum \frac{\Delta V(r_1)}{r_1} = \frac{1}{6\lambda V_0} \int_0^{r_{max}} \frac{f(r_1)}{r_1} dr_1 \quad (7)$$

式中 β 为取决于孔容积分布的结构参数; ε_{CaO} 为煅烧后 CaO 的初始孔隙率; V_0 为 $t=0$ 时刻的总比孔容积。

这样, 模型中的主要结构参数 β , ε_{CaO} , d_p 以及孔径 r_1 通过孔长度 l_p 就联系在一起了。

由于产物层内化学反应速率为零, 因此根据质量守恒定律以及准稳态假定, 可以得到

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_s \frac{\partial C_r}{\partial r}) = 0 \quad (8)$$

边界条件为

$$\begin{cases} t=0, & r_1 = r_2 = r_0 \\ t>0, & r = r_1, C_r = C \\ & r = r_2, -D_s \partial C_r / \partial r = k_s C_r \end{cases} \quad (9)$$

式中 C 为孔中的 SO_2 浓度; C_r 为 SO_2 在固态产物层中的浓度; k_s 为化学反应速率常数; D_s 为 SO_2 在产物层中的扩散系数; 计算中由下式确定^[12]:

$$D_s = 5.1 \times 10^{-6} \exp(-\frac{16591}{T})。$$

对式(8)积分可求得产物层内 SO_2 的浓度分布

$$\frac{C_r}{C} = (1 + \frac{k_s r_2}{D_s} \ln \frac{r_2}{r}) / (1 + \frac{k_s r_2}{D_s} \ln \frac{r_2}{r_1}) \quad (10)$$

在反应界面 r_2 处的气体浓度为

$$C_{r(r=r_2)} = C / [1 + \frac{k_s r_2}{D_s} \ln(\frac{r_2}{r_1})] \quad (11)$$

考虑一个孔径为 r_1 长度为 l_p 的圆柱孔处于准稳态, 根据 SO_2 在沿孔长方向扩散和反应质量守恒关系得

$$\frac{\partial}{\partial l} (D_e r_1^2 \frac{\partial C}{\partial l}) = 2 r_2 k_s C / [1 + \frac{k_s r_2}{D_s} \ln(\frac{r_2}{r_1})] \quad (12)$$

式中 D_e 为反应气体 SO_2 在孔道中的有效扩散系数, 由努森扩散和分子扩散共同确定

$$D_e = (1/D_K + 1/D_M)^{-1} (\varepsilon / \tau) \quad (13)$$

式中 D_k 和 D_M 分别为努森扩散系数和分子扩散系数^[13-14]; ε 为反应过程中的孔隙率; τ 为孔道弯曲系数。

$$\text{式(12)的初始条件为 } t=0, C_g = C_0 \quad (14)$$

$$\text{边界条件为 } \begin{cases} l=0, & C = C_g \\ l=l_p, & \partial C / \partial l = 0 \end{cases} \quad (15)$$

式中 C_g 为气相主体中 SO_2 浓度; C_0 为初始 SO_2 入口

浓度。

根据反应方程, CaO 和 SO_2 气体之间以等摩尔的计量系数进行反应, 由此可得到反应界面 r_2 的变化速度

$$\frac{\partial r_2}{\partial t} = k_s C_r \Big|_{r=r_2} V_{CaO} = k_s C V_{CaO} / [1 + \frac{k_s r_2}{D_s} \ln(\frac{r_2}{r_1})] \quad (16)$$

$$\text{初始条件为 } t=0, r_1=r_2=r_0 \quad (17)$$

其中 V_{CaO} 为氧化钙的摩尔体积; r_1 和 r_2 之间的关系为

$$r_1^2 = \alpha r_0^2 + (1-\alpha) r_2^2 \quad (18)$$

式中 α 为考虑氧化钙转变成硫酸钙后的固相膨胀系数, $\alpha = V_{CaSO_4} / V_{CaO}$ 。

结合式(16)和(18)可求得反应中孔半径 r_1 的变化速率为

$$\frac{\partial r_1}{\partial t} = [(1-\alpha)(\frac{r_2}{r_1}) k_s C V_{CaO}] / [1 + \frac{k_s r_2}{D_s} \ln(\frac{r_2}{r_1})] \quad (19)$$

计算 t 与 $t=0$ 时刻所有孔的比孔容积百分比为

$$V_t = \sum_{r_1} [\frac{\Delta V(r_1)}{V_0} \sum_l \frac{r_1^2(t,l) \Delta l}{r_0^2 l_p}] = \int_0^{r_{max}} \frac{f(r_1)}{V_0} \int_0^{l_p} \frac{r_1^2(t,l)}{r_0^2 l_p} dl dr_1 \quad (20)$$

则 t 时刻的孔隙率为

$$\varepsilon = \varepsilon_{CaO} V_t \quad (21)$$

整个颗粒的钙转化率可由下式计算:

$$X = (1 - V_t) \frac{\varepsilon_{CaO} / (V_{CaSO_4} - V_{CaO})}{(1 - \varepsilon_0) / V_{CaCO_3}} \quad (22)$$

4 模型计算结果及分析

4.1 SO_2 浓度对钙转化率的影响

在小型流化床反应器中, 改变入口反应气体中的 SO_2 浓度得到的钙转化率实验值, 并与模型计算结果进行了比较, 如图 5 所示。模型计算结果与实验值吻合得很好。从理论上说, 只要孔还没有堵塞, 在高

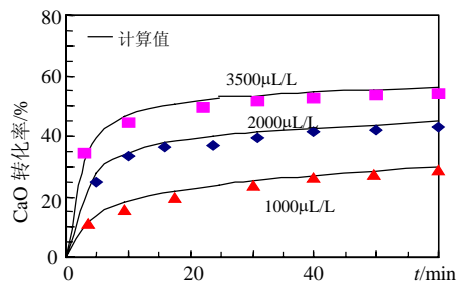


图 5 SO_2 浓度对吸收剂钙转化率的影响
Fig. 5 The effect of SO_2 concentration on CaO conversion

SO₂ 浓度下, 随着时间的延长, 硫化反应将会持续进行下去。但在较低的 SO₂ 浓度下, 吸收剂的钙转化率呈缓慢增长趋势, 不仅限制了初始的硫化反应速度, 而且降低了整个孔结构的利用率。这是因为 SO₂ 浓度较低时, 反应气体穿过孔和产物层的扩散的驱动力较小, 孔很容易被堵塞。

4.2 颗粒粒径对钙转化率的影响

颗粒粒径对钙转化率的影响示于图 6 中, 图中试验值与模型计算结果吻合较好。Wuyin 等^[15]认为当颗粒粒径小于 1~2μm 时, 粒径的减小对钙转化率的影响非常小, 而随着粒径的增大, 其影响也逐渐变大。从图中可以看出, 吸收剂的钙转化率随着粒径的增大呈现下降趋势, 模型计算结果表明, 如果进一步增大颗粒的初始粒径, 最终钙转化率的下降趋势将变得较为平缓。对于给定的孔尺寸分布, 较大的粒径将导致较小的外部比表面积和较大的 l_p/r_1 数值, 由于孔堵塞的影响, 较大的 l_p/r_1 将导致较低的钙转化率。因此, 颗粒粒径越大, 小孔的利用率越低。

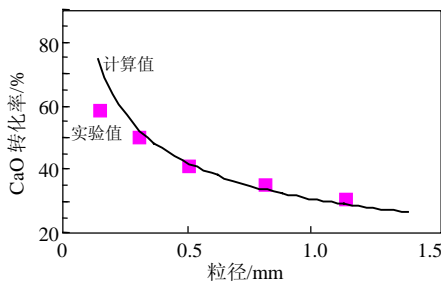
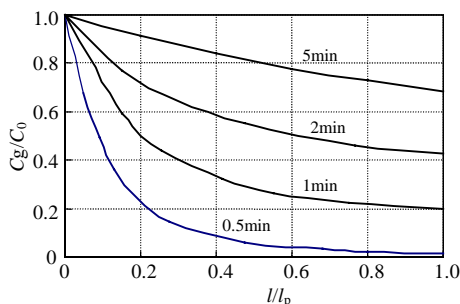


图 6 颗粒粒径对钙转化率的影响

Fig. 6 The effect of particle size on CaO conversion

4.3 沿孔长方向 SO₂ 浓度的变化

图 7 给出了模型计算得到的硫化反应过程中孔内 SO₂ 气体在不同时刻的浓度分布。曲线 1、2、3、4 分别代表不同时间下, 孔中沿孔长方向不同位置处 SO₂ 浓度的变化规律。孔越深处, 代表了颗粒的内部位置, 由于孔扩散阻力的影响, 孔中存在浓度



注: $T=850^{\circ}\text{C}$; $d_p=0.4\text{mm}$; $r_0=50\text{nm}$ 。

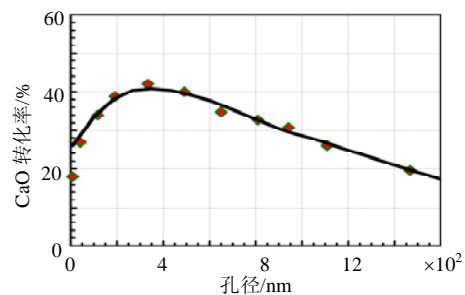
图 7 模型计算的孔长方向 SO₂ 浓度分布

Fig. 7 SO₂ concentration profile along pore length

梯度, 因此钙转化率显然就不一样。随着时间的延长, 浓度剖面逐渐变得平缓, 最终将达到一个定值。

4.4 不同孔径的钙转化率计算结果

在一定的工况下, 不同孔径的钙转化率计算结果示于图 8。从图中可以看出, 由于孔口的堵塞, 对于孔径小于 10nm 的孔来说, 反应几乎在很短的时间内就结束了, 其钙转化率非常低。随着孔径向大孔方向的移动, 孔内扩散阻力相对减小, 随着时间的延长, 反应仍以较低的速率持续进行, 但是如果孔径太大, 其内部比表面积将下降, 转化率也呈现逐渐下降的趋势。从图中还可以看出, 对于孔径范围在 100~600nm 之间的孔, 其转化率较高。因此可以这样认为, 对于具有一定孔容积的吸收剂颗粒来说, 小孔在反应初期对钙转化率的贡献较大, 而大孔在反应后期能够继续对总体转化率有所贡献。从图 2 可以看出, 只有少量孔的孔径大于 600nm, 因此, 延长反应时间, 吸收剂的转化率只能有微小的增长。



注: $T=850^{\circ}\text{C}$; $C_g=2200\mu\text{L/L}$; $d_p=0.4\text{mm}$; $\varepsilon_{\text{CaO}}=0.3$ 。

图 8 不同孔径的钙转化率计算结果

Fig. 8 CaO conversion versus pore size

4.5 脱硫剂比孔容积在硫化反应过程中的变化

图 9 给出了实验以及模型计算得到的不同反应时间下脱硫剂比孔容积与孔径分布的关系, 对反应时间为 30min 时计算值与实验结果进行了对比。从图中我们可以看出, 随着硫化反应的深入进行孔尺寸分布的演变过程, 从而可以更好地洞悉脱硫剂的硫化特性。在转化率非常低的时候($t=2\text{min}$), 孔尺寸中的大部分的变化发生在小孔中($<20\text{nm}$), 这是因为小孔具有大的比表面积和容积比。在较低的转化率下($t=5\text{min}$), 这些小尺寸、大比表面积的孔被堵塞而退出了固硫反应。随着反应时间延长($t=30\text{min}$), 大部分的孔容存在于较大的孔中($>100\text{nm}$), 正是这些较大孔径的孔在反应后期成为反应速率和钙转化率的控制因素。

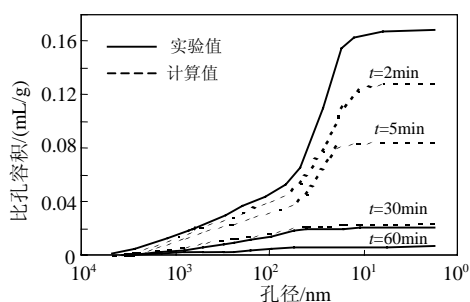


图9 硫化反应过程中比孔容积的变化

Fig. 9 Pore volume versus pore radius at various times during the process of reaction

5 结论

SO₂ 和多孔 CaO 之间的固硫反应是一个气-固非催化反应过程, 随着反应的进行, 由于反应物 CaO 和产物 CaSO₄ 的摩尔体积不同导致颗粒膨胀, 吸收剂结构的变化增加了反应模型的复杂性。本文利用压汞分析手段, 提出用高斯函数分布形式更精确地描述脱硫剂的孔径分布, 建立了干性条件下 SO₂ 和多孔 CaO 反应的圆柱孔分布模型。计算结果与试验结果吻合较好。通过计算表明, 吸收剂的初始孔隙率以及孔尺寸分布规律, 都影响固硫反应性能。颗粒中不同的孔径大小具有不同的钙转化率, 小孔在反应初期对钙转化率的贡献较大, 而大孔随着时间的延长, 反应仍以较低的速率持续进行, 大孔在反应后期能够继续对总体转化率有所贡献。

参考文献

- [1] Borgwardt, R H, Bruce, K R, Blake J. An investigation of product-layer diffusivity for CaO sulfation[J]. Ind. Engng Chem. Res., 1987,26: 1993-1998.
- [2] 刘妮, 路春美, 骆仲泱, 等. 石灰石颗粒固硫反应特性的模型研究[J]. 环境科学学报, 2001,21(2): 172-177.
Liu Ni, Lu Chunmei, Luo Zhongyang *et al.* Model for sulphur absorption reaction of limestone[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001,21(2): 172-177.
- [3] 刘煜, 孟令县. 多孔氧化钙孔结构特征的数学描述与分析[J]. 中国电机工程学报, 2002,22(7): 145-149.
Liu Yu, Meng Lingxian. The mathematical description and analysis on the characteristics of pore structure of porous calcium oxide[J]. Proceedings of the CSEE, 2002,22(7): 145-149.
- [4] 颜岩, 彭晓峰, 王补宣. 循环流化床内烟气脱硫模拟分析[J]. 中国

电机工程学报, 2003,23(11): 173-177.

Yan Yan, Peng Xiaofeng, Wang Buxuan. Investigation on flue gas desulfurization in a circulating fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(11): 173-177.

- [5] 刘妮, 赵敬德, 骆仲泱, 等. 钙基固硫剂高温固硫反应特性的 TGA 试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2002,22(10): 153-156.
Liu Ni, Zhao Jingde, Lou Zhongyang *et al.* A thermogravimetric study on sulfation characteristics of calcium-based absorbents, Proceedings of the CSEE, 2002,22(10): 153-156.
- [6] 缪明烽, 沈湘林. 直接预测脱硫剂煅烧产物孔隙分形维数的模型[J]. 中国电机工程学报, 2003,23(2): 149-152.
Miao Mingfeng, Shen Xianglin. Model for direct predicting fractal dimension of porous cao from calcinated calcium-based sorbents [J]. Proceedings of the CSEE, 2003,23(2): 149-152.
- [7] Ramachandran P A, Doraiswamy L K. Modeling of noncatalytic gas-solid reactions[J]. AIChE J, 1982, 28: 881-900.
- [8] Johansen K Dam, Hansen P F B, stergaard K. High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone-III. A grain-micrograin model and its verification[J]. Chem. Eng. Sci., 1991,46: 847-853.
- [9] Milne C R, Silcox G D, Pershing D W. High-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents. 1. Theoretical sulfation model[J]. Ind. Engng Chem. Res. 1990,29: 2192-2201.
- [10] Simons G A, Garman A. R. Small pore closure and the deactivation of the limestone sulfation reaction[J]. AIChE J. 1986, 32: 1491-1499.
- [11] Bhatia S K, Perlmutter D D. A random pore model for fluid-solid reactions[J]. AIChE J, 1980, 26: 379-388.
- [12] Mahuli S K, Agnihotri R, Chauk S *et al.* Pore-structure optimization of calcium carbonate for enhanced sulphation[J]. AIChE J. 1997, 43: 2323-2335.
- [13] Adanez J F, GarcimH a-Labiano, Fierro V. Modelling for the high-temperature sulphation of calcium-based sorbents with cylindrical and plate-like pore geometries, Chem. Eng. Sci., 2000,55: 3665-3683.
- [14] Fuller E N, Schettler P D, Giddings J C. A new method for prediction of binary gas phase diffusion coefficients[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1966,58: 19-27.
- [15] Wuyin Wang, Ingemar Bjerle. Modeling of high-temperature desulfurization by Ca-based sorbents[J]. Chemical Engineering Science. 1997, 53(11): 1973-1989.

收稿日期: 2004-07-03。

作者简介:

刘妮(1974-), 女, 博士, 讲师, 主要从事燃烧污染物控制及能源利用等方面的研究工作;

骆仲泱(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事洁净煤燃烧技术及生物质利用等多方面的研究。