

同时脱硫脱硝过程中 钙基吸收剂表面孔隙结构变化规律

陈国庆, 高继慧, 尹伊郡, 贾利峰, 吴少华, 秦裕琨

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江省 哈尔滨市 150001)

Evolution of Pore Structure of Ca-based Sorbent in Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x

CHEN Guoqing, GAO Jihui, YIN Yijun, JIA Lifeng, WU Shaohua, QIN Yukun

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang Province, China)

ABSTRACT: The pore structure of the sorbent plays a significant role in gas-solid surface reaction under low temperature and humid conditions. By using the nitrogen adsorption method, the pore structure of Ca(OH)₂ particles subjected to SO₂ and NO₂ for different reaction times were analyzed. The evolution mechanism of the absorbent surface structure was discussed in combination with the absorption mechanisms of SO₂ and NO₂ on the surface of Ca(OH)₂ particle. The results show that the presence of the surface reactions products changes the pore shape, but has a negligible effect on the BET surface area and pore volume. The amount of the pores <7 nm and >30 nm decrease with the increase of reaction time, while the pores from 7 nm to 30 nm show an opposite trend. The presence of the pores (7 nm<d<30 nm) can not only account for the unchanged of BET surface area and pore volume during reactions, but also affect the fractal characteristics of the absorbent. The expansion and depositing of the reaction products result in the shrinking of the pores, and the change of pore shape structure.

KEY WORDS: coal-fired flue gas; simultaneous removal of SO₂ and NO_x; pore structure; Ca-based sorbent

摘要: 低温潮湿环境下, 吸收剂表面孔隙结构对其表面气固反应过程有着重要的影响。采用等温氮气吸附法对同时吸收 SO₂/NO₂ 过程中 Ca(OH)₂ 颗粒表面孔隙结构的变化特性进行了测量分析。结合 SO₂ 和 NO₂ 在 Ca(OH)₂ 颗粒表面的吸收机制, 该文探讨了吸收剂表面孔隙结构的变化机制。研究结果表明, 反应产物的形成改变了吸收剂表面孔隙的孔形特

征, 但对比表面积和孔容的影响并不明显。在反应过程中, 孔径大于 30nm 和小于 7nm 的孔逐渐减少, 而孔径位于两者之间的孔隙数量逐渐增多。吸收剂颗粒表面新孔的出现一方面弥补了由于反应导致的比表面积和孔容的降低, 另一方面也改变了吸收剂表面的分形特征。孔隙表面的膨胀和产物的堆积是导致吸收剂表面孔隙收缩, 孔形变化的主要原因。

关键词: 燃煤烟气; 同时脱硫脱硝; 孔结构; 钙基吸收剂

0 引言

将烟气中的 NO 氧化为 NO₂ 可有效提高传统脱硫工艺的脱硝效率, 实现基于传统钙基脱硫技术在单一反应单元内同时脱硫脱硝的目的^[1-4]。而了解钙基吸收剂与 SO₂/NO₂ 的反应动力学过程是基于传统钙基吸收剂开发同时脱硫脱硝技术基础。目前针对中高温条件下 SO₂ 在钙基吸收剂表面的反应动力学过程已有大量的研究, 并提出了相应的数学模型^[5-6]。但是针对低温潮湿条件下, SO₂ 在钙基吸收剂表面的反应动力学过程研究较少。许多研究表明, 烟气中 H₂O 的存在使得吸收剂表面的反应过程变得复杂, 吸收剂表面产物层的影响已无法采用传统的缩核模型(shrink core model)和表面覆盖模型(surface coverage model)进行描述, 深入了解低温潮湿条件下吸收剂表面微观结构在反应过程中的变化规律对于建立钙基吸收剂同时脱硫脱硝的动力学模型具有重要的意义。

目前针对脱硫过程中吸收剂表面微观结构的变化已进行了一些研究。Bausach 发现吸收剂表面微观结构变化对其表面化学反应过程有重要影响, 表面微观结构的变化和孔隙堵塞是吸收剂利用率低、脱

基金项目: 国家自然科学基金项目(50806019); 国家 863 高技术基金项目(2007AA05Z307)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50806019); The National High Technology Research and Development of China 863 Program (2007AA05Z307).

硫活性急剧下降的主要原因^[6]。Ortiz 指出脱硫反应主要发生在 9~200 nm 之间的孔隙中,且随着反应的进行吸收剂比表面积和孔容呈线性递减趋势^[7]。Ho^[8]也得到了类似的试验结论。但针对 SO₂ 和 NO₂ 共存条件下钙基吸收剂表面微观结构变化规律的研究从未见到报道。Liu 发现烟气中 NO₂ 的出现对钙基吸收剂吸收 SO₂ 有促进作用^[9]。Nelli 指出 SO₂ 在吸收剂表面的反应产物可以进一步与 NO₂ 发生反应,从而为脱硝提供了新的反应路径^[10]。由此可见,与单独脱硫过程相比,烟气中 NO₂ 的出现不仅增加了吸收剂表面的反应,而且由此可能导致吸收剂表面微观结构变化途径发生改变。而目前针对钙基吸收剂同时吸收 NO₂ 和 SO₂ 的动力学模拟基本借鉴钙基吸收剂脱硫模型,针对 SO₂ 和 NO₂ 共存条件下吸收剂表面孔隙结构变化对反应过程的影响考虑较少。

因此,本文针对钙基吸收剂同时脱硫脱硝过程中吸收剂表面的孔隙结构变化规律进行了试验研究,采用等温氮气吸附方法得到吸收剂表面微观结构参数的变化趋势,应用分形理论分析了反应过程中吸收剂表面和孔隙结构分形特征的变化,在此研究基础上,结合 NO₂ 和 SO₂ 在钙基吸收剂表面的吸收机制,分析了低温潮湿条件下钙基吸收剂表面孔隙结构在同时脱硫脱硝过程中的变化机制。

1 实验装置及方法

1.1 同时脱硫脱硝试验

本文制备吸收剂所采用的原料为分析纯级 CaO。在制备过程中首先将 CaO 颗粒进行破碎,并筛分出试验所需粒径范围(60~80 μm);取一定量加入 70 °C 去离子水中进行消化,两者质量比为 5:1 (H₂O:CaO),然后将浆液加热到 90 °C 并连续搅拌 3 h。搅拌结束后将得到的浆状吸收剂在 110 °C 条件下干燥至恒重,然后进行破碎筛分出试验所需要的粒径范围(120~180 μm)。本文所制备的吸收剂 BET 表面积为 7.26 m²/g。

同时脱硫脱硝试验是在直径为 25 mm,高 300 mm 的常压固定床反应器中进行,实验系统如图 1 所示,主要由固定床反应器系统、增湿系统、测量系统、配气系统及加热保温系统等 5 部分组成。在试验过程中,首先将管式炉加热至试验所需温度(70 °C),然后将装有一定量(4.0g)吸收剂的反应器放入炉内。为了防止吸收剂结团,反应器内出现烟气短路现象,将 14g 石英砂(250~380 μm)与吸收剂混合放入反应器内的砂芯上。由 400 μl/LNO₂、1 200 μl/L

SO₂、5%O₂、20%H₂O 与高纯 N₂ 和高纯 O₂ 混合制成的模拟烟气以 1 500 mL/min 的流量进入反应器与吸收剂反应。烟气中 H₂O 由 N₂ 和 O₂ 载入,通过控制载湿 N₂ 的流量和恒温水浴的温度控制模拟烟气中 H₂O 的含量。为防止 H₂O 在管道内凝结,对反应器入口和出口前后的管道均采用电伴热带加热,伴热温度恒温控制在 110 °C。试验过程中所用气体的流量均由质量流量计调节控制。

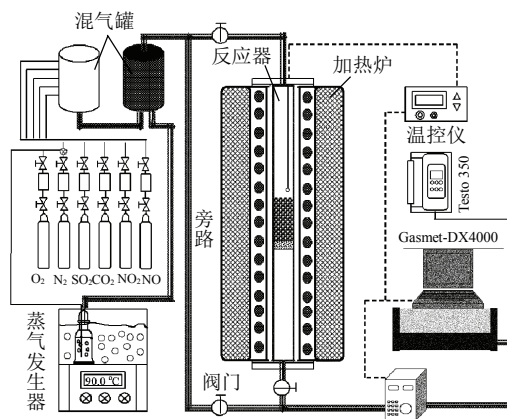


图 1 实验系统

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

反应结束后,筛分出乏吸收剂并在 105 °C 下干燥。为了便于叙述,将与模拟烟气反应 i h 所得的乏吸收剂记作 DeSN-0*i* ($i=0, 1, 2, 3, 4$)。

1.2 样品的测量及分析

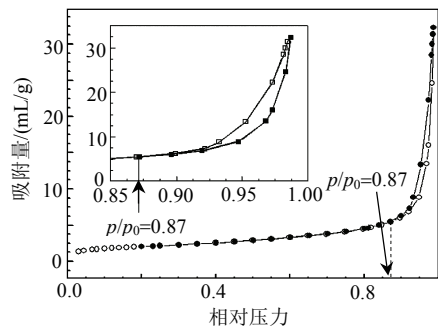
在试验过程中,反应器进出口 SO₂、NO 和 NO₂ 的浓度由便携式 FTIR(GASMET-DX4000, Finland)连续监测, O₂ 含量由 Testo350(Testo350, Germany)测得。采用 ASAP-2020 型氮吸附仪测量乏吸收剂样品表面孔隙结构。仪器选用的吸附介质为高纯氮气,工作温度为液氮饱和温度 77.4 K,在相对压力为 0.03~0.987 之间进行吸附脱附测量,获得吸附脱附等温线。吸收剂的比表面积和孔径分布分别根据 Braunauer-Emmett-ller(BET)方程和 Barrett-Johner-Halenda(BJH)方法计算得到。采用电子扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)(Hitachi S-4700, Japan)观察乏吸收剂表面的微观结构。

2 试验结果及分析

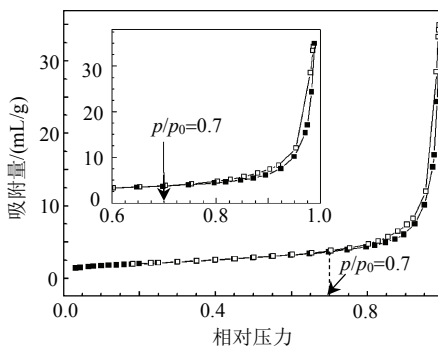
2.1 孔形在同时脱硫脱硝过程中的变化

图 2 给出了同时脱硫脱硝过程中,不同反应时刻所得乏吸收剂的等温 N₂ 吸附曲线。可以看出,样品脱附和吸附分支在比压大于 0.8 区域发生分离,形成了所谓的“吸附回线”。吸附回线很陡,

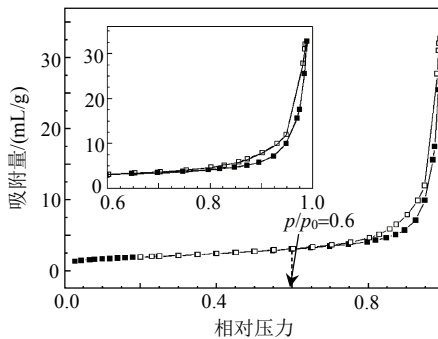
且两分支几乎平行。由 IUPAC 对于吸附回线的分类可知, 吸附回线的形状与固相表面孔隙的形状有



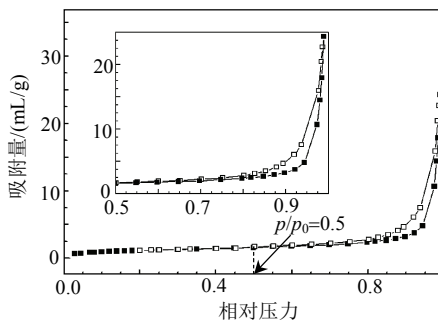
(a) 原始吸收剂



(b) 样品 DeSN-01



(c) 样品 DeSN-03



(d) 样品 DeSN-04

图2 乏吸收剂的吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the spent sorbents

关, 通过吸附回线可以判断样品表面孔形特征。本文样品的吸附回线属于 H1 类, 这类吸附回线的特征是固相表面的孔隙大小和结构分布均匀, 主要是由大小分布均匀的球形粒子堆积而成的孔穴。

另外, 由图 2 还可以看出, 随着反应的进行吸收剂吸附回线形状发生变化, 面积逐渐增大, 且分离点对应相对压力向低比压区移动。图中原始吸收剂吸附和脱附曲线在相对压力为 0.87 处发生分离, 而反应 1、3 和 4 h 后的乏吸收剂, 其脱附和吸附曲线的分离点分别位于相对压力为 0.7、0.6 和 0.5 处。这说明随着脱硫脱硝反应的进行, 吸收剂表面孔隙形状发生改变, 使得在低比压区亦可以发生毛细凝聚现象。从吸附回线的形状来看, 经脱硫脱硝反应后的样品, 其吸附回线与 IUPAC 提供的其他标准吸附回线也不同, 因此, 本文认为反应过程中形成的脱硫脱硝产物对吸收剂表面的孔隙进行了“重塑”, 使得孔隙形状分布趋于复杂, 所形成的吸附回线也是多种标准回线的叠加作用^[11]。

2.2 反应过程中吸收剂表面结构参数的变化

表 1 给出了不同反应时刻所得乏吸收剂的孔隙结构参数值。由表中可以看出, 样品 DeSN-01, DeSN-02 和 DeSN-03 的比表面积、孔容积和平均孔径与 DeSN-00 相比基本相同, 这说明在反应初始 3 h 内, SO_2 和 NO_2 反应产物对于吸收剂表面孔隙结构参数的影响并不明显。当反应时间超过 3 h 后, 样品 DeSN-04 的比表面、孔表面积和孔容与前 3 个样品相比急剧下降, 平均孔径增加。

表 1 不同反应时刻所得乏吸收剂的孔隙结构参数

Tab. 1 Pore structure parameters of the spent sorbents subjected to SO_2/NO_2 for different time

样品	BET 表面积/(m^2/g)	平均孔径/nm	孔容积/(cm^3/g)
DeSN-00	7.26	29.73	0.049
DeSN-01	7.28	31.07	0.054
DeSN-02	6.82	33.20	0.053
DeSN-03	6.94	30.91	0.050
DeSN-04	4.37	39.33	0.037

为了说明上述现象, 图 3 中给出了同时脱硫脱硝 4 h, 反应器出口 SO_2 、 NO_2 浓度随时间的变化曲线。比较图中 3 h 前后 SO_2 和 NO_2 浓度的变化可知, 在初始 3 h 内, 吸收剂表面主要进行 SO_2 和 NO_2 的吸收反应, 而 3 h 后, 由于吸收剂表面活性组分基本消耗完毕, 产物层已基本形成, 脱硫反应主要受气相在产物层中扩散过程控制, 反应速率缓慢。而 Nelli 等人^[10]指出 SO_2 在钙基吸收剂表面水合及吸

收反应过程中形成的亚硫酸盐可以与 NO_2 发生反应，从而为 NO_2 的脱除提供了额外的路径。因此，反应 3 h 后虽然吸收剂表面脱硫效率较低，但对 NO_2 仍具有较高的吸收活性。由于两个阶段吸收剂表面的反应不同，表面结构参数的变化也就必然存在差异。Ortiz^[7]针对 SO_2 吸收过程中吸收剂比表面积和孔容的变化进行了研究，发现随着反应的进行，比表面积和孔容呈线性递减趋势。与本文结果对比进一步说明，吸收剂表面反应不同，表面结构参数的变化亦不同。由此也可以推断，吸收剂表面孔隙结构在同时脱硫脱硝过程中和单独脱硫或脱硝过程中的变化必然存在很大的差异， SO_2 和 NO_2 在吸收剂表面的相互作用对吸收剂表面微观结构的变化一定有重要的影响。

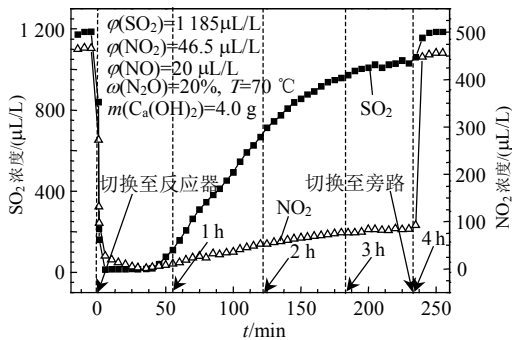


图 3 反应过程中 NO_2/SO_2 含量的变化
Fig. 3 Evolution of NO_2/SO_2 concentration during reaction

另外，由表 1 中还可以看出，与比表面积和孔容的变化趋势不同，吸收剂表面平均孔径随着反应的进行而递增。这说明孔径较小的孔隙在反应过程中逐渐被产物堵塞而消失。由 Ortiz^[7]的研究结论可知脱硫反应也发生在孔径较大的孔隙中(9~200 nm)中，大孔的孔容在反应过程中逐渐减少。而表 1 中的结果表明在反应初始阶段孔容基本不发生变化。因此，可以推断在反应过程中有新的孔隙产生。结合图 2 中的结果可知，新孔的孔形与因发生反应而堵塞的原始孔隙孔形不同，但其表面结构参数(比表面、孔容等)值可弥补由于孔隙堵塞而导致表面的结构参数损失。

2.3 同时脱硫脱硝过程中吸收剂表面孔径分布的变化

为了分析反应过程中吸收剂表面各类孔隙的变化规律并验证反应过程中是否有新的孔隙产生，图 4 中给出了不同反应时刻所得吸收剂表面孔分布特征。

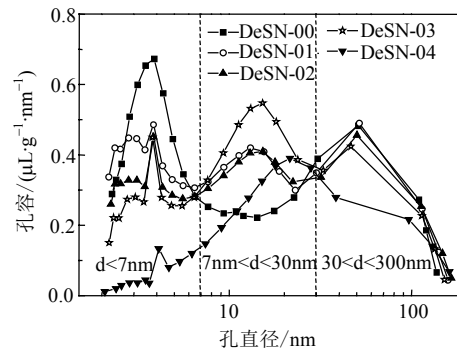


图 4 乏吸收剂的孔径分布
Fig. 4 Pore size distribution of spent sorbent

由图 4 可以看出，在反应过程中吸收剂表面孔隙分布变化复杂，为了便于叙述和比较，本文根据孔隙的变化趋势将孔分为 3 类，即大于 30 nm 的“大孔”，小于 7 nm 的“小孔”和 7~30 nm 之间的“中孔”。可以看出，随着反应进行，大孔和小孔对总孔容的贡献逐渐降低；而中孔对总孔容贡献的变化趋势与上述两类孔隙相反。

为了定量地说明上述 3 类孔的变化，图 5 给出了 3 类孔隙的孔容累计值在反应过程中的变化趋势。可以看出，随着反应的进行大孔和小孔孔容降低，而中孔孔容变化呈先增加后降低的趋势。这说明在反应过程中大孔和小孔逐渐消失，由此也可以推断 SO_2 和 NO_2 吸收反应过程一定发生在这两类孔隙中。中孔数量的增加说明在脱硫脱硝过程中确实产生新的孔隙，这也验证了本文的上述假设。对于中孔的来源分析认为原因之一是由于大孔中出现反应产物，使得孔径缩小所致。对于中孔中是否发生脱硫和脱硝反应，目前从图 4 中的结果尚无法判断。

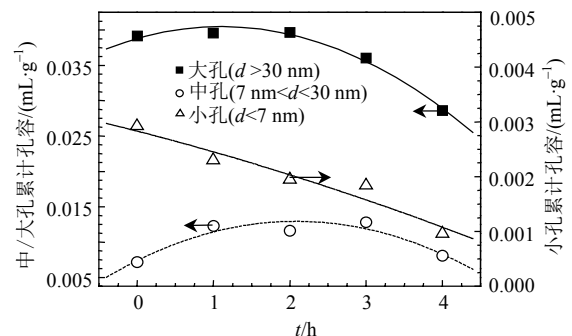


图 5 3 类孔孔容累计值在反应中的变化
Fig. 5 Evolution of pore volume of three types of pores during reaction

2.4 同时脱硫脱硝过程中吸收剂孔形特征变化

由上述分析可见， SO_2 和 NO_2 反应产物的沉积

虽然对吸收剂的比表面积和孔容等结构参数的影响并不明显,但改变了吸收剂表面孔隙的孔形和孔径分布特征。传统的欧氏几何方法无法定量准确地描述孔隙结构复杂程度及表面不规则性在反应过程中的变化。从等温 N_2 吸附得到的数据虽然可以定量测量吸收剂表面结构参数,但尚无法与表面化学反应的活性建立联系。为了定量说明脱硫脱硝过程中吸收剂表面孔隙中结构的变化情况,分析吸收剂表面活性与表面特征之间关系,本文采用分形理论对反应过程中吸收剂表面孔隙分形特征变化进行了研究。

由图2中乏吸收剂的等温吸附线可知,在相对压力小于0.8半段,吸附量上升缓慢,而在大于0.8半段急剧增加,但达到1.0时尚未达到吸附饱和状态。这说明在达到饱和和吸附压之前, N_2 在吸收剂表面孔隙中发生了毛细凝聚现象。根据IUPAC的分类,吸附平衡等温线的形状与材料的孔组织结构有关,可分为6类。本文吸附曲线属于II类吸附。该类吸附曲线的典型特征是在低比压区主要进行单层吸附和向多层吸附的过渡过程,在高比压区发生多层吸附过程,并产生毛细管凝聚现象。Tang等人^[12]认为吸附层层数为 1.0 ± 0.5 到 2.0 ± 0.5 范围内可以认为是单层吸附,吸附介质尚无法覆盖多孔物质表面特征,在该区域计算得到的分形维数可表征多孔物质的表面分形特征。Yao等人^[13]分析比较了单层吸附区和毛细凝聚区计算所得分形维数的差别,发现单层吸附区所得分形维数可表征固相颗粒表面分形特征,毛细凝聚区计算所得分形维数可表征固相表面孔隙结构分形特征。Liu^[14]分别在这两个区域计算得到了超细煤粉颗粒的分形维数,计算结果与小角衍射方法计算结果基本吻合。因此,本文基于Pfeifer理论分别在单层吸附区和毛细凝聚区计算得到吸收剂表面分形维数(D_1)和孔结构分形维数(D_2)^[15-16],计算结果如图6所示。

由图6可以看出,吸收剂表面分形维数 D_1 和孔结构分形维数 D_2 均在2~3之间变化。随着反应的进行,表面分形维数 D_1 呈缓慢降低趋势,当反应时间大于3h后, D_1 急剧降低。而孔结构分形维数 D_2 随着反应的进行呈先增加后降低的趋势,反应2h后, D_2 达到最大值。一般认为吸收剂表面分形维数可以表征吸收剂表面的非规则性,分形维数越大,孔隙表面越粗糙^[17]。由表1可知,在初始反应3h内,吸收剂的比表面积、孔容和平均孔径变

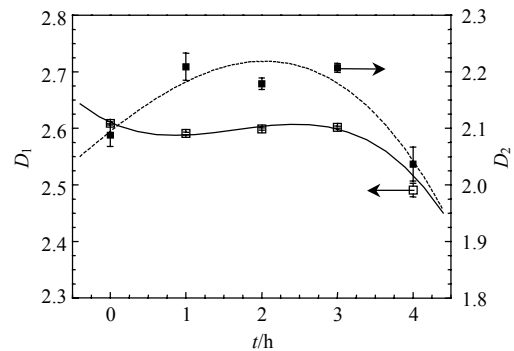


图6 反应过程中分形维数 D_1 和 D_2 的变化
Fig. 6 Evolution of fractal dimensions D_1 and D_2 during reactions

化不大,这说明反应产物并不影响吸收剂表面粗糙度,因此,表面分形维数亦无明显改变。而由图4可知当反应时间超过3h后小孔基本消失,比表面积由 $6.94 \text{ m}^2/\text{g}$ 降到 $4.37 \text{ m}^2/\text{g}$,表面分形维数亦由2.6降低到2.49,这说明吸收剂表面变得光滑。

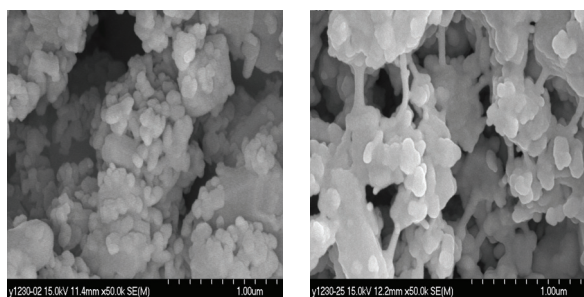
吸收剂表面孔结构分形维数 D_2 一般用于关联吸收剂表面孔隙内部结构的变化,结构分形维数越大,孔结构越复杂,气体在其内部扩散阻力越大,对表面反应过程越不利。由图6可以看出,随着反应的进行,吸收剂表面孔隙结构分形维数呈先增加后降低的趋势。这说明在反应过程中 SO_2 和 NO_2 扩散进入表面孔隙中与孔壁上的活性组分反应形成的产物使得孔壁膨胀,孔体积缩小,孔道结构复杂,从而增加了气体在孔隙中的扩散阻力,不利于反应的进行。但当反应超过3h后,吸收剂表面小孔基本消失(见图4),平均孔径增加(见表1),气体扩散阻力减低。但由于未被堵塞的大孔,其孔壁表面活性组分基本消耗完毕,此时的脱硫和脱硝效率较低(见图3)。

2.5 吸收剂表面结构变化机制分析

已有研究表明,低温条件下 H_2O 是钙基吸收剂脱硫脱硝的必要条件,没有 H_2O 的参与, NO_2 和 SO_2 无法在钙基吸收剂表面被吸收脱除^[18-19]。烟气中的 H_2O 在一定温度和压力条件下在毛细凝聚作用下会在孔径小于临界值的孔隙中凝结形成毛细凝结液,而在孔径大于临界值的孔隙中和吸收剂外表面上形成多分子吸附层^[20]。 SO_2 和 NO_2 等气体从气相主体扩散吸附到吸收剂表面并在水膜中与 H_2O 发生水合反应。表面水含量越多,水合反应速率越高。因此,在反应过程发生毛细凝聚现象的小孔数量呈线性递减趋势(见图4和5)。在多分子层吸附区, SO_2 和 NO_2 亦与吸附在吸收剂表面的 H_2O

发生水合反应生成酸，然后再与吸附层下部的吸收剂进行反应形成对应的盐类。比较图 5 中大孔和小孔累计孔容降低值可知大孔孔容减小量远远大于小孔，这说明脱硫脱硝反应主要发生在多分子吸附区，小孔毛细凝聚液的出现虽然有利于反应的进行，但由于表面小孔数量较少，因而，占脱硫脱硝的份额也较少。

对于 SO_2 和 NO_2 在钙基吸收剂表面反应的典型产物 CaSO_4 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ^[11,21]，其摩尔体积(CaSO_4 , 52.2 mL/mol; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 65.5 mL/mol)均大于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (32.9 mL/mol)。因此，吸收 NO_2 和 SO_2 后的吸收剂表面必然发生膨胀。对于小孔毛细凝聚区，反应产物的膨胀导致了孔隙的堵塞，因此图 4 中小孔随着反应的进行逐渐消失。对于大孔和外表面积多分子层吸附区，大孔孔壁反应产物的膨胀导致孔径缩小，因此，大孔减少，而中孔数量增加。另外，在大孔孔壁和吸收剂外表面上，由于脱硫产物和脱硝产物的体积膨胀率不同，因此对于相邻 2 个活性点，其分别与 SO_2 和 NO_2 反应后，膨胀高度亦存在差异，由此导致吸收剂表面更为粗糙，不同膨胀率产物堆积所形成的孔隙也相对较大。因此，孔壁及外表面上产物堆积和膨胀率的差异也是乏吸收剂中孔增加，比表面积和孔容变化不大的原因之一。对于单独脱硫和脱硝过程中，由于反应产物成分单一，表面膨胀率相同，因此，乏吸收剂表面产物结构致密，产物的膨胀所产生的孔隙也较小^[7, 22]。图 7 中给出了吸收剂反应前后表面微观形貌的变化。比较两图可以看出，反应后的吸收剂表面许多小孔消失，大孔明显缩小，同时反应产物的堆积也产生了许多新的孔隙。



(a) 反应前

(b) 反应后

图 7 吸收剂反应前后表面微观形貌

Fig. 7 SEM images of the fresh and spent absorbents

3 结论

低温潮湿条件下，吸收剂的孔隙结构对其表面

气固反应过程有着重要的影响，本文通过对同时脱硫脱硝过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒表面孔隙结构变化的研究，得到如下结论：

1) 反应产物的形成改变了吸收剂表面孔隙的孔形特征，使得孔形分布趋于复杂，但是对孔隙结构参数的影响并不明显。吸收剂比表面积、孔容随着反应的进行略有降低，而平均孔径呈递增趋势。

2) 随着反应的进行小孔和大孔的数量逐渐减少，而孔径位于 7~30 nm 之间的中孔数量增加，这说明 NO_2 和 SO_2 的吸收反应一定发生在小孔和大孔中，对于中孔中是否发生脱硫脱硝反应尚无法判断。

3) 在同时脱硫脱硝过程中有新的孔隙产生。新产生的孔隙一方面弥补了由于反应导致的吸收剂比表面积和孔容的降低，另一方面也改变了吸收剂表面孔隙的孔形和分形特征。分析来源认为主要是由于大孔体积缩小和不同膨胀率的反应产物膨胀堆积而成。

4) 吸收剂表面产物的出现对于孔隙表面分形维数(D_1)的影响不大，而孔结构分形维数(D_2)随着反应的进行呈先增加后降低趋势。这说明在反应过程中 SO_2 和 NO_2 扩散进入表面孔隙中与孔壁上的活性组分反应形成的产物使得孔壁膨胀，孔体积缩小，孔道结构复杂，从而增加了气体在孔隙中的扩散阻力，不利于反应的进行。

参考文献

- [1] Zhang H, Tong H L, Wang S J, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO from flue gas with calcium-based sorbent at low temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(18): 6099-6103.
- [2] 赵毅, 马双忱, 黄建军, 等. 烟气循环流化床同时脱硫脱氮试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(2): 120-124.
Zhao Yi, Ma Shuangchen, Huang Jianjun, et al. Testing study on simultaneous removal SO_2 and NO_x by flue gas circulating fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(2): 120-124(in Chinese).
- [3] 陈国庆, 高继慧, 王帅, 等. 烟气的相组分及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对 KMnO_4 氧化 NO 的影响机理[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2314-2320.
Chen Guoqing, Gao Jihui, Wang Shuai, et al. Mechanism of influence of flue gas component and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the oxidation of NO over KMnO_4 [J]. CIESC Journal, 2009, 60(9): 2314-2320(in Chinese).

- [4] 吴祖良, 高翔, 骆仲决, 等. 自由基簇射电催化氧化同时脱硫脱硝过程反应特性及机理研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(6): 925-931.
Wu Zuliang, Gao Xiang, Luo Zhongyang, et al. Reactive characteristics and mechanism of the SO₂ and NO_x simultaneous removal process using a radical shower electro-catalytic oxidation system[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(6): 925-931 (in Chinese).
- [5] Bausach M, Pera-Titus M, Fité C, et al. Kinetic modeling of the reaction between hydrated lime and SO₂ at low temperature[J]. AIChE Journal, 2005, 51(5): 1455-1466.
- [6] Li Y R, Qi H Y, You C F, et al. Kinetic model of CaO/fly ash sorbent for flue gas desulphurization at moderate temperatures[J]. Fuel, 2007(86): 785-792.
- [7] Ortiz M I, Garea A, Irabien A, et al. Flue gas desulfurization at low temperatures, characterization of the structural changes in the solid sorbent[J]. Powder Technology, 1993, 75(1): 167-172.
- [8] Ho C, Shih S, Liu C, et al. Kinetics of the sulfation of Ca(OH)₂ at low temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(14): 3357-3364.
- [9] Liu C F, Shih S M. Effects of flue gas components on the reaction of Ca(OH)₂ with SO₂[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(26): 8765-8769.
- [10] Nelli C, Rochelle G T. Simultaneous sulfur dioxide and Nitrogen Dioxide removal by Calcium hydroxide and calcium silicate solids[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1998, 48(9): 918-928.
- [11] 韩向新, 姜秀民, 崔志刚, 等. 油页岩颗粒孔隙结构在燃烧过程中的变化[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 26-30.
Han Xiangxin, Jiang Xiumin, Cui Zhigang, et al. Evolution of pore structure of oil shale particles during combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 26-30(in Chinese).
- [12] Tang P, Che N Y K, Chan H K, et al. Limitation of determination of surface fractal dimension using N₂ adsorption isotherms and modified Frenkel-Halsey-Hill theory[J]. Langmuir, 2003, 19(7): 2632-2638.
- [13] Yao Y B, Liu D M, Tang D Z, et al. Fractal characterization of absorption-pores of coals from north China: an investigation on CH₄ absorption capacity of coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(1): 27-42.
- [14] Liu J X, Jiang X M, Huang X Y, et al. Morphological characterization of super fine pulverized coal particle, Part 4. nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering study[J]. Energy & fuels, 2010, 24(6): 3072-3085.
- [15] Pfeifer P, Avnir D. Chemistry nonintegral dimensions between two and three[J]. Journal of Physical Chemistry, 1983, 79(21): 3369-3558.
- [16] 刘煜, 孟令县. 多孔氧化钙孔结构特性和数学描述与分析[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(7): 146-150.
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): 146-150(in Chinese).
- [17] Mahnke M, Mögel H J. Fractal analysis of physical adsorption on material surface[J]. Colloids and surface. A, Physicochemical Engineering Aspects, 2003, 216(1): 215-228.
- [18] Tsuchiai H, Ishizuka T, Nakamura H, et al. Removal of sulfur dioxide from flue gas by the absorbent prepared from coal ash: Effect of Nitrogen oxide and water vapor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(3): 851-855.
- [19] Chen G Q, Gao J H, Wang S, et al. Enhancement effects of gas components on NO removal by calcium hydroxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(3): 1450-1456.
- [20] 顾惕人, 朱珍瑶, 李外郎, 等. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 283-290.
Gu Tiren, Zhu Buyao, Li Wailang, et al. Surface chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003: 283-290(in Chinese).
- [21] Zhang X W, Tong H L, Zhang H, et al. Nitrogen oxides absorption on calcium hydroxide at low temperature [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(11): 3827-3833.
- [22] 尚建宇, 王松岭, 王春波, 等. 脱硫 CaO 团聚体晶粒产物层内 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 的扩散行为[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(29): 52-56.
Shang Jianyu, Wang Songling, Wang Chunbo, et al. The diffusion behavior of Ca²⁺ and SO₄²⁻ in CaO sorbent aggregate crystal production layer[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(29): 52-56(in Chinese).



陈国庆

收稿日期: 2010-10-12。

作者简介:

陈国庆(1982), 男, 博士研究生, 主要从事燃煤烟气污染物联合脱除技术研究, chengqhit@163.com。

(责任编辑 车德竞)