

纳米 TiO_2 催化燃烧固硫的实验研究

王淑勤, 赵毅, 谭茜, 许佩瑶

(华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003)

摘要: 通过纳米 TiO_2 催化 CaO 燃烧后粉煤灰的成分分析和燃烧烟气中 SO_2 含量的测定确定固硫效果, 探讨了纳米 TiO_2 添加量、 Ca/S 摩尔比、不同条件制备的纳米 TiO_2 及燃烧温度对分析纯 CaO 固硫的影响, 比较了纳米 TiO_2 对不同煤种以及不同钙基固硫剂的固硫效果, 并对反应产物进行了 X 射线衍射和扫描电镜分析. 结果表明, 纳米 TiO_2 与 CaO 共同作用时, 纳米 TiO_2 最佳的添加量为 8%; 在 Ca/S 摩尔比为 2、燃烧温度为 850°C 时纳米 TiO_2 催化分析纯和工业纯 CaO 固硫效率达 87.8% 和 60.3%, 比不添加纳米 TiO_2 时增加 13.4% 和 29.6%. 纳米 TiO_2 对不同煤种燃烧时 CaO 固硫有较好地催化作用, 能够促进 SO_2 转化成 SO_3 的本征反应, 同时增加煤灰的孔尺寸, 促进二氧化硫的扩散从而提高 CaO 的固硫效果.

关键词: 纳米 TiO_2 ; 催化; 固硫; 机理

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0518-07

Experimental Investigation of Nano- TiO_2 on Combustion and Desulfurization Catalysis

WANG Shu-qin, ZHAO Yi, TAN Qian, XU Pei-yao

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Experiment research of nanometer TiO_2 catalytic combustion to CaO desulfurization was studied. Desulfurization effect was measured by the composition analysis of fly ash after combustion and the content of SO_2 in flue gas. The effects of analytical grade CaO desulfurization by nanometer TiO_2 addition, Ca/S molar ratio, nanometer TiO_2 that was prepared at different conditions and combustion temperature were discussed. Desulfurization effects were compared with different coals and Ca-base agents by nanometer TiO_2 addition. The reaction products were analyzed by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The combustion desulfurization mechanisms of CaO by nanometer TiO_2 addition were discussed. The experiment results show that nanometer TiO_2 has good catalytic effect to CaO combustion desulfurization. When nanometer TiO_2 was added together with CaO , the optimal addition dosage of nanometer TiO_2 is 8%, Ca/S molar ratio is 2 and the combustion temperature is 850°C . The desulfurization efficiency of analytical and industrial grade CaO catalyzed by nanometer TiO_2 can achieve to 87.8% and 60.3%, and it increased 13.4% and 29.6% than that without nanometer TiO_2 . The pore diameter and surface area of different coal ashes with nano- TiO_2 addition increase because of the active centers of nano- TiO_2 surface which are helpful to the diffusion of SO_2 and reaction of SO_2 to SO_3 and increase the desulphurization efficiency of CaO .

Key words: nano- TiO_2 ; catalysis; desulphurization; mechanism

近年来,我国电力工业发展迅速,火电装机容量增加较快.我国火力发电是以燃煤为主,而煤在燃烧过程中会产生大量的污染物质,在火力发电的生产过程中,从电厂锅炉释放出大量的烟尘、 SO_2 以及 NO_x 等.目前世界各国都在采取切实有效的措施控制燃煤中的 SO_2 排放,主要包括燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫^[1,2].根据我国国情,采用燃煤固硫技术控制 SO_2 排放是行之有效的方法.燃煤固硫是指煤燃烧过程中固硫剂与燃烧产生的 SO_x 反应生成硫酸盐而将硫固定在灰渣中的过程.燃煤固硫一般包括直接掺烧和炉膛喷射脱硫剂 2 种方式,其中直接掺烧因其可简化净化固硫过程、操作费用低而日渐受到人们的重视^[3~10].

目前,燃煤固硫技术研究开发的重点为固硫剂

及其添加剂的研制开发. Yang 等^[11] 在研究流化床脱(固)硫过程中,加入 Fe_2O_3 、 V_2O_5 等助剂; Stouffer 等^[12] 在用 Na_2CO_3 、 NaCl 、 CaCl_2 、 FeCl_2 作为助剂进行相似的研究中,也发现了类似的结果:加入 2% Na_2CO_3 后,石灰石固硫效果最好.对此,他们认为 Na_2CO_3 的加入可以促使 CaO 晶格重排,不仅使孔的分布、孔的尺寸有利于固硫,而且 Na_2CO_3 本身还有一定的固硫作用(如生成 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4).由浙江大学开发的 ZD 系列固硫剂,加入量大致相当于煤中硫含量的 4 倍.炉内固硫的固硫率为 32% ~

收稿日期: 2007-02-01; 修订日期: 2007-04-30

基金项目: 华北电力大学留学回国基金项目(200514002)

作者简介: 王淑勤(1965 ~),女,硕士,副教授,主要研究方向为大气污染治理技术, E-mail: wsqhg@163.com

41%^[13]. 固硫率低以及大多数采用模拟烟气进行脱硫试验, 没有考虑实际过程煤中灰的影响是燃煤固硫技术研究中存在的问题, 而且在添加剂方面缺乏系统性研究.

将纳米 TiO₂ 加在煤中掺烧固硫的研究鲜见报道. 纳米 TiO₂ 具有独特的晶体结构, 其中存在许多缺陷, 这些缺陷在不同反应中都是催化剂的活性部位; 纳米 TiO₂ 尺寸小, 表面能高, 这些表面原子具有高的活性^[14~18].

本试验以纳米 TiO₂ 为固硫添加剂进行燃煤掺烧固硫的研究, 对纳米 TiO₂ 作为燃煤添加剂的可行性进行探讨, 并通过实验寻找合适的添加量, 同时进一步研究纳米 TiO₂ 对 CaO 固硫的催化作用机理, 旨在提高氧化钙固硫率.

1 材料与方法

1.1 实验材料与装置

煤样采用汶南褐煤, 其含硫率为 2.381%. 固硫剂为分析纯 CaO. 纳米 TiO₂ 采用溶胶凝胶法制备^[19]. 实验时称取一定量的煤样和纳米 TiO₂、CaO, 研磨混合均匀后把样品放入管式炉的瓷舟内, 接好吸收瓶, 通入定量氧气, 将样品在 500℃ 下预热 5 min, 以排出挥发份并防止煤样爆燃, 然后再升温到指定燃烧温度, 在纯氧气中燃烧 25 min, 尾气中 SO₂ 由石灰溶液吸收. 燃烧结束后, 对煤灰进行分析, 并通过滴定吸收液检测烟气中 SO₂ 含量. 采用纯氧燃烧时间短, 容易燃尽, 有利于采用碘量法检测烟气中 SO₂ 含量.

操作条件: 煤样和纳米 TiO₂、分析纯 CaO 均预先研磨细至全部通过 280 目孔筛, 通氧量为 40 mL/min, 钙硫摩尔比 Ca/S 选取范围为 1~3, 纳米 TiO₂ 添加量为煤样重量的 4%~20%, 反应温度为 800~950℃. 纳米 TiO₂ 催化燃烧固硫实验系统如图 1 所示.

1.2 分析测试方法

采用煤灰成分分析方法(GB 1574-79)对燃烧后的煤灰进行分析, 三氧化硫的测定采用硫酸钡重量法, TiO₂ 的测定采用过氧化氢比色法. 采用碘量法(HJ/T56-2000)检测烟气中 SO₂ 含量, 通过测定吸收液中 SO₂ 含量来计算固硫率.

固硫率 = $1 - \frac{\text{样品烟气中 SO}_2 \text{ 含量}}{\text{本体烟气中 SO}_2 \text{ 含量}} \times 100\%$

式中, 本体烟气中 SO₂ 含量指原煤在同等实验条件下燃烧时烟气中的 SO₂ 含量, 单位 mg/m³.

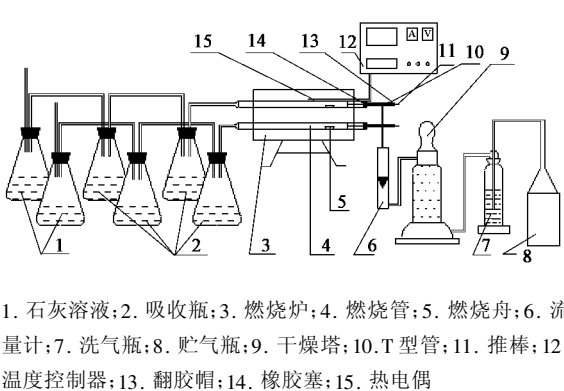


图 1 纳米 TiO₂ 催化燃烧固硫实验装置

Fig.1 Experimental facility of combustion desulfurization catalyzed by nano-TiO₂

$$\text{CaO 转化率} = 1 - \frac{\text{脱硫石灰中的 CaO 含量}}{\text{煤中 CaO 含量} + \text{添加的 CaO 量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 灰分分析结果

2.1.1 纳米 TiO₂ 添加量对灰分中 SO₃ 含量的影响

在纳米 TiO₂ 单独作用和纳米 TiO₂ 与 CaO 共同作用的 2 种情况下, 纳米 TiO₂ 添加量选取 6 个水平, 分别为 4%、6%、8%、10%、15%、20%, 对不同添加量的煤样在 850℃ 定温燃烧后灰分中的 SO₃ 含量进行考察, 实验结果如图 2 所示.

由图 2 可以看出, 在 850℃ 纯氧定温燃烧条件下, 当纳米 TiO₂ 单独作用, 对原煤固硫效果有一定的促进作用, 煤样燃烧后灰分中 SO₃ 含量随着纳米 TiO₂ 添加量增加而增加. 煤本身所含的 CaO、MgO、K₂O、Na₂O、Fe₂O₃ 等矿物质使得煤自身有固硫能力,

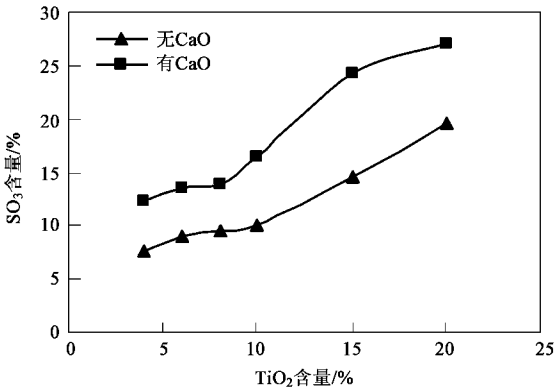


图 2 灰分中 SO₃ 含量与纳米 TiO₂ 添加量的关系

Fig.2 Relationship between the SO₃ content in coal ash and nano-TiO₂ dosage

但固硫率很低.加入纳米 TiO_2 的作用就在于提高煤自身固硫能力.原煤燃烧后灰分中的 SO_3 含量为 1.76%,当纳米 TiO_2 添加量达 20%时,灰分中的 SO_3 含量为 19.58%,灰分中的 SO_3 含量提高了 10 倍还多.当煤样中同时添加 CaO ($\text{Ca}/\text{S} = 2$)和纳米 TiO_2 时,纳米 TiO_2 对 CaO 固硫作用有较大的促进效果,煤样中只加 CaO 时灰分中 SO_3 含量为 9.49%.当纳米 TiO_2 添加量为 20%时,灰分中 SO_3 含量达到了 27.24%,使灰分中的 SO_3 含量提高了 2 倍.

2.1.2 纳米 TiO_2 添加量对 CaO 转化率的影响

在不同纳米 TiO_2 添加量的条件下,对燃烧后灰分中 SO_3 含量进行考察的同时,对添加至煤样中作为固硫剂的 CaO 的转化率进行考察.随着煤样中纳米 TiO_2 添加量的增多, CaO 的转化率也不断提高.当煤样中仅添加 CaO 而未添加纳米 TiO_2 时, CaO 转化率仅为 61.8%,当煤样中纳米 TiO_2 添加量为 8%和 20%时, CaO 转化率提高至 73%和 90%,这进一步证实了纳米 TiO_2 对 CaO 燃烧固硫效果的促进作用. CaO 的转化率越高,说明燃烧过程中 CaO 与煤燃烧产生的硫化物反应越充分,固硫率将得到提高.

2.1.3 灰分中纳米 TiO_2 含量的变化

无论煤样中只添加纳米 TiO_2 还是与 CaO 共同添加,煤样经过定温纯氧燃烧后的灰分分析,纳米 TiO_2 的变化率都在 $\pm 7\%$ 的误差范围之内,即可认为燃烧前后纳米 TiO_2 的质量没有发生变化,可以初步认定纳米 TiO_2 在燃烧过程中的作用是催化作用.

2.2 烟气脱硫实验结果与分析

2.2.1 纳米 TiO_2 添加量对固硫率的影响

纳米 TiO_2 的添加在 CaO 表面形成活性中心,从而提高脱硫效率.但催化剂的金属离子也会与煤中的氧基官能团结合.同时在燃烧中也会与煤中矿物质作用,因此催化剂含量对催化效果有较大影响.当煤样中只添加纳米 TiO_2 时,随着添加量的增多,固硫率逐渐升高,并在添加量为 15%时固硫率达到峰值 34.6%,之后随着纳米 TiO_2 添加量增多固硫率趋于下降趋势(图 3).这是由于加入了纳米 TiO_2 之后改变了煤燃烧产物的空隙结构,起到了一种疏松剂的作用,有利于气固反应的进行,从而提高固硫率^[20].但随着纳米 TiO_2 添加量增多,过多的纳米 TiO_2 粉末有可能让煤燃烧产物的空隙结构变紧密,导致固硫率降低.与纳米 TiO_2 单独作用类似,当煤样中共同添加 CaO 和纳米 TiO_2 时,在 Ca/S 比相同

条件下,随着添加量的增多,固硫率逐渐升高,在纳米 TiO_2 添加量为 8%时固硫率达到最高值 87.8%,而只添加 CaO 时固硫率仅为 74.4%,因此表明,与 CaO 共同作用时,纳米 TiO_2 对 CaO 固硫效果有较好的促进作用,最佳的添加量为 8%.实验也表明,不管是纳米 TiO_2 单独作用还是与 CaO 共同作用,它都有一个适宜的添加量,在这个添加量下既能保证较高的 CaO 转化率又能达到最高的固硫率.因此以下实验中与 CaO 共同作用时选取纳米 TiO_2 添加量为 8%.当有 CaO 存在时,加入纳米 TiO_2 后,褐煤的燃烧反应活化能降低 5.9 kJ/mol,着火温度下降 17℃.说明纳米 TiO_2 不仅促进了 CaO 固硫还强化了煤的燃烧.

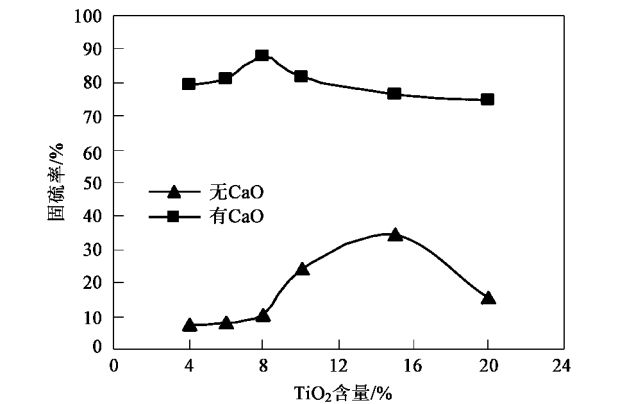


图 3 固硫率与纳米 TiO_2 添加量的关系

Fig.3 Relationship between the desulfurization efficiency and nano- TiO_2 dosage

2.2.2 不同纳米 TiO_2 对固硫率的影响

在添加相同的 CaO 条件下,选用 5 种不同的 TiO_2 粉体(预先研磨细至全部通过 280 目孔筛)添加到煤样中,添加量为 8%,燃烧温度为 850℃,考察不同 TiO_2 对固硫率的影响(表 1).其中用溶胶-凝胶法自制的纳米 TiO_2 的区别仅在于最后煅烧的温度不同,分别为 500℃、750℃、900℃.

表 1 不同纳米 TiO_2 粉末的固硫率/%

Table 1 Desulfurization efficiency for different nano- TiO_2 particles/%					
样品	分析纯 TiO_2	500℃烧制 纳米 TiO_2	750℃烧制 纳米 TiO_2	900℃烧制 纳米 TiO_2	商品纳米 TiO_2
固硫率	68.8	69.2	87.8	77.5	77.8

由表 1 可知,添加的纳米 TiO_2 种类对 CaO 固硫效果有一定的影响.实验结果表明 750℃烧制的纳米 TiO_2 固硫率最高为 87.8%.固硫效果最差的是

500℃烧制的纳米 TiO₂ 和分析纯 TiO₂. 影响固硫效果的原因可能是选用的 5 种 TiO₂ 的微观结构不同. 纳米 TiO₂ 由于表面活化中心多, 因而催化效率比分析纯 TiO₂ 高.

为了进一步证实纳米 TiO₂ 的微观结构对固硫效果的影响, 利用压汞分析的方法对燃烧固硫实验中使用的 4 种纳米 TiO₂ 进行孔隙结构的特性研究. 500℃烧制的纳米 TiO₂ 的颗粒孔径分布范围很广, 在 100 ~ 1 000 nm 范围之内, 孔径太大; 750℃烧制的纳米 TiO₂ 孔径分布范围小, 颗粒孔径主要集中在 65 ~ 150 nm 之间; 900℃烧制的纳米 TiO₂ 颗粒孔径主要分布在 60 ~ 200 nm 范围之内; 而商品纳米 TiO₂ 颗粒孔径主要分布在 4 ~ 20 nm, 孔径很小, 极易被堵塞. 750℃烧制的纳米 TiO₂ 颗粒孔径分布均匀, 颗粒间孔隙分布也均匀. 孔径的均匀分布会有效地改善催化剂的活性和选择性^[21], 有利于含硫气体在孔隙中扩散和反应且不易堵塞, 因而催化固硫效率最高. 因此以下实验中选取纳米 TiO₂ 煅烧的温度为 750℃.

2.2.3 Ca/S(摩尔比)对固硫率的影响

在煤样中添加 8% 的同种纳米 TiO₂、燃烧温度 850℃实验条件下, 选取不同 Ca/S 摩尔比进行实验, 考察 CaO 与纳米 TiO₂ 共同作用和单独作用下 Ca/S 摩尔比对固硫率的影响, 结果如图 4 所示. 当 CaO 单独作用时, 随着 Ca/S 增大, 固硫组分与 SO₂ 接触机会越多, 固硫率也就越高. 但当 Ca/S 为 2.5 和 3 时, 固硫率相差很小. 并且固硫剂加入量过多会增加煤灰量, 降低原煤的固定碳含量和热值, 影响燃烧^[22]. 当煤样中同时添加 CaO 和纳米 TiO₂ 时, 随着 Ca/S 增大, 固硫率也越高. 但当 Ca/S 为 2.5 和 3 时固硫

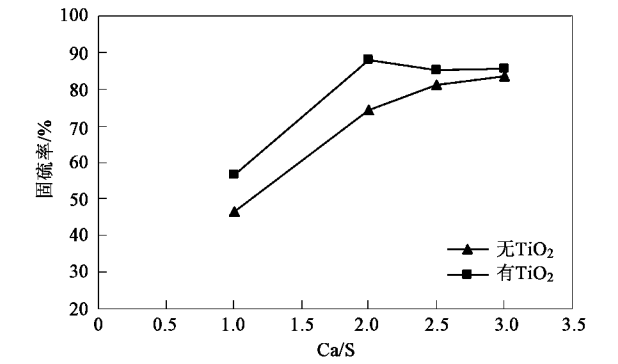


图 4 固硫率与 Ca/S 的关系
Fig.4 Relationship between the desulfurization efficiency and Ca/S molar ratio

率略有下降. 可能是随着脱硫剂的用量增加, 脱硫剂颗粒孔隙减少和产物层增后阻碍了 SO₂ 进一步的扩散, 从而减缓硫酸盐化速率. 因此以下实验中选取 Ca/S 为 2.

2.2.4 燃烧温度对固硫率的影响

在煤样中添加同种纳米 TiO₂、添加量为 8%、Ca/S 摩尔比为 2 的实验条件下, 考察燃烧温度对固硫率的影响, 实验结果如表 2 所示.

表 2 不同燃烧温度时的固硫率				
Table 2 Desulfurization efficiency at different combustion temperature				
燃烧温度/℃	800	850	900	950
固硫率/%	79.8	87.8	84.9	69.7

燃烧温度为 800℃时, 固硫率仅为 79.8%, 而当燃烧温度为 850℃时固硫率提高至 87.8%, 但随着温度继续增高, 固硫率又呈下降趋势, 当温度达 950℃时固硫率降低至 69.7%. 可见燃烧温度高低对固硫率有很大的影响. 温度太低, 影响固硫剂反应活性和反应速度; 温度升高, 由于 CaO 转化成 CaSO₄ 是放热反应, 升温虽能增加反应速率, 但会使转化率下降, 不利于脱硫, 而且因为硫酸化反应生成的产物 CaSO₄ 的摩尔体积是 CaO 的 2.72 倍^[23], 因而反应一段时间后, CaO 颗粒表面孔隙很快被堵塞, 从而阻止了 SO₂ 向其内部的扩散, 使固硫率下降. 实验结果表明, 纳米 TiO₂ 和 CaO 掺烧固硫的最佳实验温度为 850℃. 这与最佳燃烧固硫反应区域一般在 850 ~ 900℃的结论一致^[23]. 因此以下实验中选取燃烧温度为 850℃.

2.2.5 纳米 TiO₂ 对不同煤种的适应性

在最佳实验条件下, 选用除汶南褐煤之外的 3 种不同含硫率的煤进行燃烧固硫实验, 以考察纳米 TiO₂ 对不同煤种的适应性.

实验选用的 3 个样品成分及固硫率见表 3. 其中 A 样品为内蒙烟煤, 属于中低硫煤且为高铝煤 (其 Al₂O₃ 含量甚至高于 SiO₂ 含量), B、C 为山西烟煤, 分别属于中硫煤和高硫煤.

由表 3 可知, 内蒙烟煤虽然属于中低硫煤但有无纳米 TiO₂ 时其脱硫效率都最高, 可能由于 Al₂O₃ 的催化作用加速了 SO₂ 的氧化^[23]. 另外无论是对中低硫煤、中硫煤还是高硫煤, 纳米 TiO₂ 对 CaO 的催化燃烧作用都比较显著. 在 CaO 作为固硫剂的条件下, 加入纳米 TiO₂ 后内蒙烟煤的固硫率提高 15.2%, 2 种山西煤的固硫率也分别提高了 16.2%

和 17.8% . 说明纳米 TiO₂ 对不同煤种具有一定的适应性, 而且对高硫煤的催化燃烧固硫效果更显著些.

表 3 不同含硫率时的不同煤种的固硫率
Table 3 Desulfurization efficiency at different sulfur content for different coal

样品成分	煤的含硫率/%	固硫率/%
A + CaO + 纳米 TiO ₂	1.248	86.5
B + CaO + 纳米 TiO ₂	1.896	82.6
C + CaO + 纳米 TiO ₂	2.900	81.4
A + CaO	1.248	71.3
B + CaO	1.896	66.4
C + CaO	2.900	63.6

2.2.6 纳米 TiO₂ 对不同钙基固硫剂的适应性

在最佳实验条件下, 选用 CaO(分析纯)、工业石灰(CaO 含量 75%)和 CaCO₃(分析纯)3 种不同的钙基固硫剂进行纳米 TiO₂ 催化燃烧固硫实验, 以考察纳米 TiO₂ 对不同钙基固硫剂的适应性.

实验中采用的固硫剂均经过研磨, 细至全部通过 280 目孔筛. 工业石灰要预先在 100℃ 下烘干 1 h, 去除其中水分对实验的影响. 实验结果如表 4 所示.

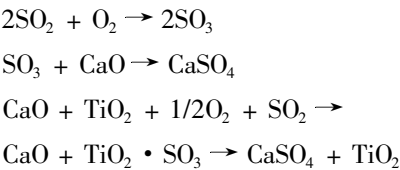
表 4 不同钙基固硫剂时的纳米 TiO₂ 催化固硫效果
Table 4 Desulfurization efficiency at different Ca-base agent catalyzed by nano-TiO₂

样品成分	固硫率/%
煤 + CaO(分析纯)	74.4
煤 + CaO(分析纯) + 纳米 TiO ₂	87.8
煤 + CaCO ₃ (分析纯)	52.7
煤 + CaCO ₃ (分析纯) + 纳米 TiO ₂	72.8
煤 + 工业石灰	30.7
煤 + 工业石灰 + 纳米 TiO ₂	60.3

由表 4 可知, 纳米 TiO₂ 对不同的钙基固硫剂的固硫效果都有较大的促进作用. 其中纳米 TiO₂ 对 CaO(分析纯)的固硫率提高了 13.4 个百分点, 对 CaCO₃(分析纯)固硫率提高了 20.1 个百分点, 对工业石灰的固硫率提高得最多, 提高了 29.6 个百分点, 将近提高了 1 倍. 纳米 TiO₂ 对工业石灰固硫效果有很好的促进作用, 说明将来纳米 TiO₂ 的工业应用前景广阔.

2.2.7 纳米 TiO₂ 催化固硫机理

由以上实验结果, 认为在氧化性气氛下, 分析纯 CaO 燃煤固硫的反应历程为:

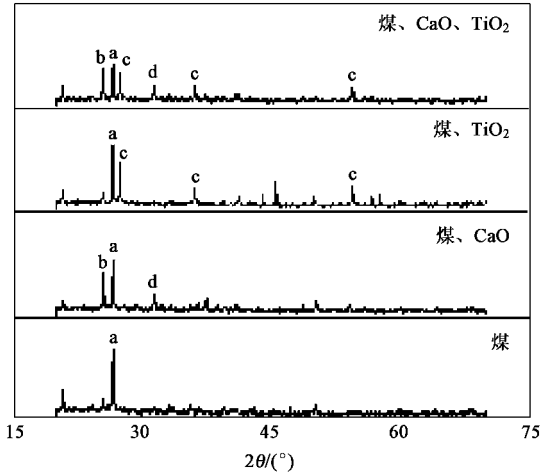


CaO 在较高温度下脱硫时, 在氧气比较充足的条件下 SO₂ 向 SO₃ 转化, 然后 CaO 颗粒捕捉气氛中的 SO₃, 并反应生成 CaSO₄, 这是一个典型的气固反应^[24], 主要按以下几个连续步骤进行: ①SO₂ 和 O₂ 穿过颗粒表面的气膜扩散到颗粒的外表面; ②SO₂ 和 O₂ 穿过内部孔道扩散到颗粒的内表面; ③SO₂ 和 O₂ 穿过 CaSO₄ 产物层渗透扩散到未反应的 CaO 内核界面; ④在反应界面, SO₂ 和 O₂ 与 CaO 反应.

由于固体表面的不规则性是由各种晶体缺陷造成的, 而这些缺陷正是活性中心集中处, 固体的不规则度越大, 其活性中心越多, 反应速度则越快. 可见固体钙基固硫剂微观表面结构是非常关键一个因素.

氧化钙和二氧化硫的本征化学反应在整个固硫过程中不是关键步骤, 产物层扩散是提高固硫率的关键, 且随固硫反应的进行不断加厚, 不含添加剂的颗粒形成的产物层非常致密, 不利于二氧化硫的继续扩散, 而含有添加剂的颗粒形成的产物层结构疏松, 有较大的孔隙, 有利于二氧化硫的扩散从而提高固硫率, 添加剂的作用是促进固硫反应产物层的扩散^[25].

图 5 为煤样纯氧燃烧后产物的 XRD 图谱. XRD 图谱表明, 只在煤样中加入 CaO 只形成了 CaSO₄ 一种产物. 只在煤样中加入纳米 TiO₂ 时, 燃烧后的产物中含有 SiO₂ 和 TiO₂, 同时在煤样中添加 CaO 和纳米 TiO₂ 时, 燃烧后的产物中有 CaSO₄、SiO₂、TiO₂ 和 CaO, 并没有 CaO 与 TiO₂ 反应的产物. 证实了纳米 TiO₂ 对固硫反应起到催化剂的作用, 与灰分分析结



a. SiO₂; b. CaSO₄; c. TiO₂; d. CaO

图 5 燃烧后产物的 XRD 图谱

Fig.5 XRD graphs of products after combustion

果吻合,也符合上述反应历程.

图 6 为煤灰的扫描电镜照片. 图 6(a)样品的 SEM 照片呈松散的片状,颗粒小且密实,这是原煤中的不可燃物质;图 6(b)的 SEM 照片呈现有规则的滞留团状,颗粒较大,团的内部有很多的孔隙,这有利于 SO_2 的扩散和与固相固硫剂的接触. 所以原煤加入 CaO 后,固硫率得到了一定程度的提高;图 6(c)的 SEM 照片呈现出更大的团状物,且团内部孔隙比褐煤的孔隙大,说明纳米 TiO_2 的作用为疏松了煤灰的孔隙;图 6(d)的 SEM 照片表明,同时加入 CaO 和纳米 TiO_2 后的煤灰孔尺寸增大了,并有明显的层状结构,呈非常疏松蜂窝状,无烧结现象. 由于纳米

TiO_2 表面活化中心多,这些表面能吸附 O_2 ,使纳米 TiO_2 颗粒周围的 O_2 浓度密集,促进 SO_2 向 SO_3 转化,气相的流动使煤灰孔隙扩大;煤灰孔隙的扩大不仅有利于 SO_2 扩散促进脱硫,而且使得 SO_2 与煤本身所含的 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等矿物质反应充分,从而可以提高煤自身的固硫率和 CaO 的转化率;同时加入纳米 TiO_2 使得煤灰产生大的比表面积,防止产物 CaSO_4 堵塞 CaO 表面的孔道,提高内部 CaO 与烟气中的 SO_2 继续反应的能力,从而使提高固硫率;且固硫产物被蜂窝状的煤灰包裹,阻止或延缓了固硫产物的分解,有助于固硫.

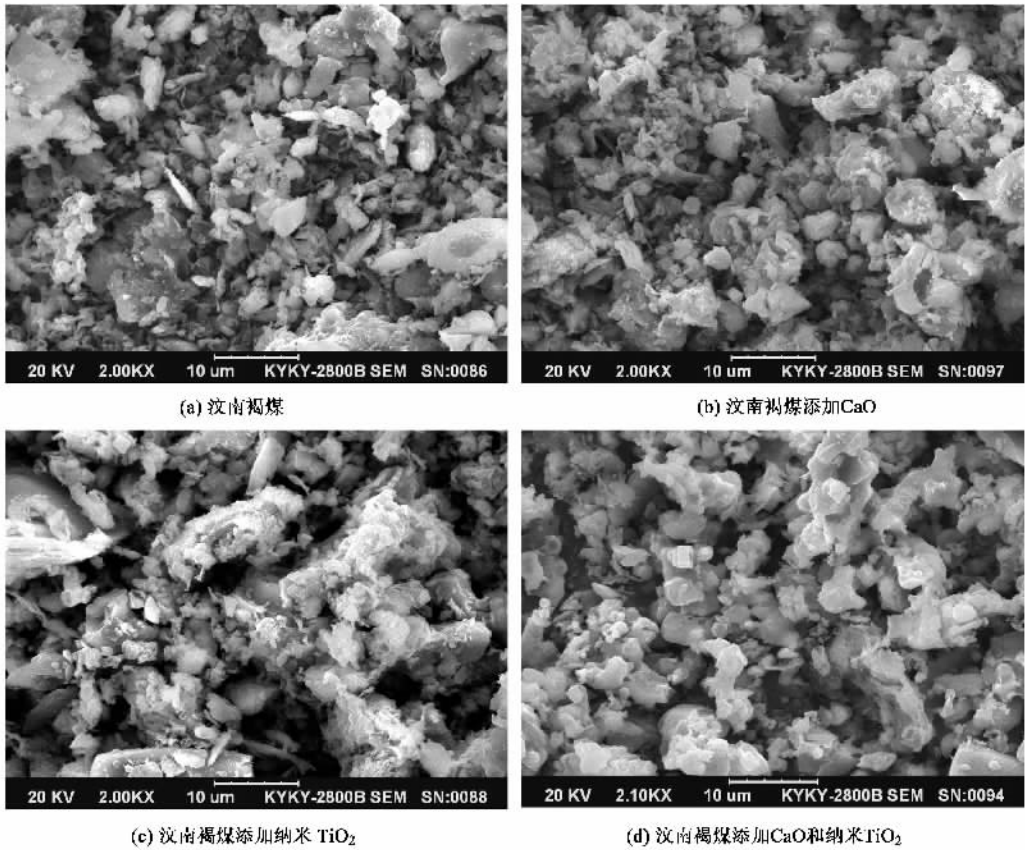


图 6 煤灰样品的扫描电镜(SEM)照片
Fig.6 SEM graphs of coal ashes

3 结论

- (1)确定了纳米 TiO_2 催化 CaO 燃烧固硫的最佳反应条件为: 纳米 TiO_2 最佳的添加量为 8%, Ca/S 摩尔比为 2, 燃烧温度为 850°C .
- (2)纳米 TiO_2 对不同煤种具有一定的适应性, 而且对高硫煤的催化燃烧固硫效果更显著些; 纳米

- TiO_2 对 3 种不同的钙基固硫剂具有一定的适应性, 对工业石灰固硫的催化效果最好, 固硫率提高近 1 倍.
- (3)纳米 TiO_2 的孔结构分布是决定催化作用的主要因素. 焙烧温度对纳米 TiO_2 的孔结构分布影响较大, 750°C 焙烧的纳米 TiO_2 的孔均匀, 大小适中利于含硫气体在孔隙中扩散和反应且不易堵塞, 因而

催化固硫效率最高.

(4)纳米 TiO₂ 对 CaO 燃烧固硫的催化作用表现为改变了煤灰的微观结构,疏松了煤灰的孔隙,从而促进 SO₂ 转化成 SO₃,SO₃ 与 CaO 反应成为硫酸钙.同时纳米 TiO₂ 还能降低褐煤的着火温度,有利于强化燃烧,节约用煤量.

参考文献:

[1] 管菊根.火电厂脱硫技术应用概况[J].电力环境保护,1999,15(2):50-52.

[2] 彭会清,胡海祥,赵根成.火电厂脱硫业前景广阔[J].矿山环保,2002,47(4):9-11.

[3] 朱光俊,梁中渝,邓能运.煤粉燃烧固硫的研究[J].矿业安全与环保,2004,31(6):21.

[4] 张传祥,郑继东,谌伦建,等.高硫煤炉内燃烧脱硫的试验研究[J].煤矿环境保护,2002,16(3):21-25.

[5] 袁中山,吴迪镛,王树东.采用燃煤一体化添加剂的燃烧中固硫作用研究[J].燃料化学学报,2002,30(1):36-40.

[6] Cheng J, Zhou J H, Liu J Z, *et al.* Sulfur Removal at High Temperature during Coal Combustion in Furnaces: a Review[J]. Progress in Energy and Combustion Science,2003,29:381-405.

[7] Guan R G, Li W, Li B Q. Effects of Ca-based additives on desulfurization during coal pyrolysis[J]. Fuel, 2003, 82(5): 1961-1966.

[8] 邹学权,刘毅,武建军.用 TG-FTIR 考察煤燃烧过程中石灰石固硫影响因素[J].煤炭转化,2002,25(4):39-41.

[9] 张明旭.用热重分析(TGA)方法研究高硫煤流化床混合燃料[J].淮南矿业学院学报,1997,17(3):38-42.

[10] 刘随芹,陈怀珍,崔海凤.燃煤高温固硫技术的现状及进展[J].中国煤炭,1999,9(9):14-15.

[11] Yang R T, Shen M S, Meyer S. Fluidized Bed Combustion of Coal

with Lime Additives: Catalytic Sulfation of Lime with Iron Compounds and Coal Ash [J], Environ Sci Tech, 1978, 12(8): 915-1015.

[12] Stouffer M R, Heeyoung Y. An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection[J]. AICHEJ, 1989, 35(8): 1252-1262.

[13] 程军,周俊虎,刘建忠,等.添加剂催化洁净煤燃烧的动态特性研究[J].中国电机工程学报,2002,22(9):128-131.

[14] 童忠良.纳米化工产品生产技术[M].北京:化学工业出版社,2006.209.

[15] 田秀兰.纳米二氧化钛的合成及其在环保领域的应用[J].节能与环保,2006,(8):61-62.

[16] 陈早明,郑典模.纳米二氧化钛制备方法[J].江西化工,2003,(1):7-10.

[17] 吴忠标,赵伟荣.室内空气污染及净化技术[M].北京:化学工业出版社,2005.541-543.

[18] 张志,崔作林.纳米技术与纳米材料[M].北京:国防工业出版社,2000.

[19] 张博,秦永宁,刘源.溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 及其光催化降解甲醛的研究[J].内蒙古工业大学学报,2003,4:248-252.

[20] 谭娅.燃煤固硫添加剂的实验研究及其促进固硫机理分析[D].长沙:湖南大学,2005.4-20.

[21] 赵毅,李守信.有害气体控制工程[M].北京:化学工业出版社,2001.148.

[22] 韩翔宇,陈皓侃,李保庆.石灰石在煤燃烧过程中固硫反应机理研究进展[J].煤炭转化,2000,23(1):19-21.

[23] 岑可法,姚强,骆仲决,等.燃烧理论与污染控制[M].北京:机械工业出版社,2004.374-409.

[24] 马奕.高温燃煤脱硫机理研究及微观物化分析[D].杭州:浙江大学,2003.10-23.

[25] 陈列城,殷屈娟,王济洲.燃煤固硫中钙基固硫添加剂的研究进展[J].陕西煤炭,2003,(2):9-11.