

# 生物质型煤固硫添加剂的固硫增强作用

陆永琪, 徐康富, 马永亮, 魏铁军, 郝吉明 (清华大学环境科学与工程系, 100084 北京)

摘要: 在管式炉中进行了生物质型煤的燃烧固硫试验, 考察了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$  共 3 种添加剂对钙基固硫剂的固硫增强作用. 结果表明, 只有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强了型煤的固硫作用. 通过 TGA 试验进一步证实, 在还原性气氛下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可有效地抑制固硫产物  $\text{CaSO}_4$  的高温分解. XPS 和 XRD 分析表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  通过与  $\text{CaSO}_4$  和  $\text{CaO}$  作用, 形成了热稳定性高的复盐  $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并包裹在  $\text{CaSO}_4$  晶体的表面, 从而抑制了  $\text{CaSO}_4$  的分解.

关键词: 添加剂; 生物质型煤; 硫酸钙; 热分解; 固硫

中图分类号: X382.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-04-0026

## The Role of Additives in Bio-Mass Coal Briquette on Sulfur Retention Enhancement

Lu Yongqi, Xu Kangfu, Ma Yongliang, Wei Tiejun, Hao Jiming (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, 100084 Beijing)

**Abstract:** The research first conducted the sulfur-fixing experiment of bio-mass coal briquette in a tubular furnace. The impacts of three additives  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  on the sulfur retention by calcium-based sorbent in briquette were investigated, and only  $\text{Al}_2\text{O}_3$  displayed the enhancement of sulfur retention. The TGA experiment was further carried out, and proved that the high-temperature decomposition of  $\text{CaSO}_4$  in the deoxidization atmosphere was effectively inhibited with the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The XPS and XRD analyses of briquette ash showed that due to the interaction among  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaO}$ , the composite  $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  which has more thermal stability was formed. With its wrapping or binding onto the surface of  $\text{CaSO}_4$  crystal, the decomposition of  $\text{CaSO}_4$  was mitigated.

**Key words:** additive; bio-mass coal briquette; sulphate of calcium; thermal decomposition; sulfur retention

钙基固硫剂的主要缺点是钙的利用率低、固硫效果差. 一些研究通过加入少量添加剂的方法来提高钙基物的固硫率, 已研究的添加剂主要有碱金属化合物<sup>[1]</sup>和过渡金属氧化物<sup>[2]</sup>2 类. 这些添加剂的加入可改善  $\text{SO}_2$  在固硫剂中的扩散, 因而增强了合成反应速率. 但试验温度一般在  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  左右, 对于更高温度的情况缺乏进一步研究.

在型煤燃烧的高温条件下, 钙基固硫剂的固硫效果进一步降低. 型煤的层燃特点决定了燃烧过程中主燃区以还原性气氛为主<sup>[3]</sup>; 对于单个型煤来说, 其内部更容易呈现还原性气氛. 因此固硫产物  $\text{CaSO}_4$  易发生再分解. 型煤燃烧固硫效果低的主要原因是与固硫反应与煤中硫析出速率不一致, 特别是与高温下已形成的固硫产物的再分解有关<sup>[4,5]</sup>.

尽管已有使用 Fe-Si 复合添加剂抑制型煤

固硫产物高温分解的研究<sup>[6]</sup>, 但这方面的研究尚不系统且少见报道. 本文主要研究几种金属氧化物添加剂对固硫的增强作用大小及用于抑制脱硫产物在还原气氛下热分解的有效性, 并通过热重分析和生物质型煤脱硫渣的物相分析探讨其作用机理.

### 1 生物质型煤燃烧固硫试验

#### 1.1 试验材料及方法

所用煤料为山东枣庄煤和山西大同煤的混煤, 含硫量 1.5%, 筛分至 2 mm 以下; 所用生物质为稻草, 经出口筛孔为 3 mm 的饲料粉碎机粉碎. 将 15% 的生物质加入混煤, 并加入预混的固硫剂和添加剂, 混合均匀后在螺旋挤压成型机上以 150 MPa 的压力压制生成生物质型煤供试

基金项目: 国家“九五”科技攻关课题(96-910-01-01)

作者简介: 陆永琪(1967~), 男, 博士, 副教授, 主要从事大气污染控制方面的研究工作.

收稿日期: 2000-11-12; 修订日期: 2001-04-04

验用.

所用固硫剂为钙基化合物,固硫添加剂选  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$ . 所用试剂均为分析纯.

燃烧固硫试验在管式电炉中进行. 管式炉先预热至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  恒温, 然后推入 2 个生物质型煤样品, 再升温至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  并保持恒温, 试验空气流量为  $5\text{ L}/\text{min}$ . 烟气  $\text{SO}_2$  浓度由热电子 51 型  $\text{SO}_2$  分析仪连续测量, 由浓度曲线的积分可计算出固硫率.

## 1.2 实验结果

按钙硫比 2:1, 型煤中添加剂配比如表 1 所示, 压制成生物质型煤样品进行燃烧固硫实验, 固硫率见表 1 最右列.

表 1 燃烧固硫试验结果/ %

Table 1 Results of Sulfur Retention Efficiency during Combustion

样品	固硫剂	$\text{MnO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	生物质	固硫率
1	$\text{CaCO}_3$	0	0	0	15	51.6
2	$\text{CaCO}_3$	0	0	0	0	51.4
3	$\text{CaCO}_3$	0.8	0	0	15	53.0
4	$\text{CaCO}_3$	0	0.8	0	15	66.5
5	$\text{CaCO}_3$	0	0	0.8	15	50.1
6	$\text{CaCO}_3$	0.8	0.8	0	15	67.1
7	$\text{CaCO}_3$	0.8	0	0.8	15	33.1
8	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	0	0	15	50.5
9	$\text{CaO}$	0	0	0	15	39.9

从表 1 可以看到, 1 号样品和 2 号样品的固硫率接近, 可见掺入生物质基本上不影响型煤的固硫率. 对比 8、9 号样品可知, 在不加添加剂的情况下,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的固硫率大于 50%, 而  $\text{CaO}$  的固硫率约为 40%,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的固硫率明显大于  $\text{CaO}$ . 将 3 和 5 号样品的固硫率与 1 号样品的固硫率进行比较,  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的加入对固硫率没有明显的影响. 7 号试样的固硫率明显低于 1 号试样, 可见同时加入  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对固硫起负面作用. 4 号和 6 号试样的固硫率最高, 比空白样固硫率提高了 30%, 这主要与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加有关.

为分析添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后对固硫过程的影响, 图 1 给出了在无固硫剂(空白)、 $\text{CaCO}_3$  固硫剂、 $\text{CaCO}_3$  添加 10% (以重量计)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 种条件下

生物质型煤样品燃烧时的  $\text{SO}_2$  释放曲线.

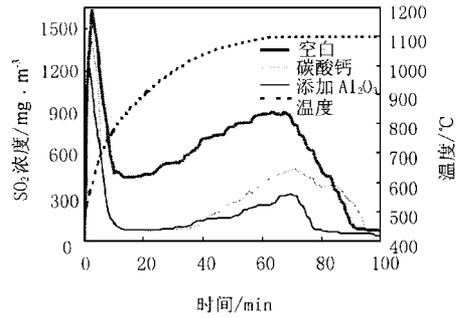


图 1 生物质型煤的硫释放特性

Fig. 1 Releasing of Sulfur in Biomass Coal Briquette

不加固硫剂的空白试样在初始的 10 min 内有一个大的  $\text{SO}_2$  释放峰, 表明有机硫和部分黄铁矿硫快速氧化释放  $\text{SO}_2$ . 此后  $\text{SO}_2$  释放速度变缓并趋于稳定. 当温度升至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 型煤已基本燃尽, 大部分硫已释放殆尽,  $\text{SO}_2$  释放浓度逐渐降低.

加入固硫剂  $\text{CaCO}_3$  后, 样品的  $\text{SO}_2$  排放浓度明显低于空白试样. 但在低于  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时, 由于  $\text{CaCO}_3$  未完全分解, 所以固硫作用不明显. 温度超过  $700\text{ }^\circ\text{C}$  后,  $\text{CaCO}_3$  迅速分解为  $\text{CaO}$ , 与  $\text{SO}_2$  发生固硫反应, 燃烧释放的大部分硫被固定. 温度升至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  以后, 由于型煤已近燃尽,  $\text{SO}_2$  释放浓度开始降低, 但降低的速率较空白试样慢, 到 84 min 时,  $\text{SO}_2$  浓度已经超过了空白试样. 这表明高温下固硫产物  $\text{CaSO}_4$  部分发生了分解, 从而将固定下来的  $\text{SO}_2$  又释放出来.

同时加入  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (添加重量比 0.8%) 的型煤样品,  $\text{SO}_2$  排放浓度在初始的几分钟内略低于前 2 样品. 在温度达  $700\text{ }^\circ\text{C}$  后, 与无添加剂样品的  $\text{SO}_2$  排放浓度基本一致. 但当温度超过  $1040\text{ }^\circ\text{C}$  后, 有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加剂的型煤样品释放的  $\text{SO}_2$  明显少于无添加剂的样品. 温度升至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  后, 同样由于型煤燃尽,  $\text{SO}_2$  排放浓度开始下降, 但与只加入固硫剂的样品不同, 其浓度下降很快, 到 77 min 时已几乎无  $\text{SO}_2$  释放. 试验比较表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  减少了固硫产物  $\text{CaSO}_4$  的分解.

2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加剂影响  $\text{CaSO}_4$  高温分解反应的热重试验

为进一步证实  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对脱硫产物  $\text{CaSO}_4$  高温分解的抑制作用,通过热重分析进行了  $\text{CaSO}_4$  的热解试验.

### 2.1 实验仪器及方法

采用美国杜邦公司 TGA51 型热重分析仪进行样品的高温热解试验,仪器最高温度可升至  $1200^\circ\text{C}$ .

试验中采用  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  模拟固硫产物,试验中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加剂与硫酸钙的重量比为 10:1,并均匀混合.所用试剂均为分析纯.

试验时将约 10 mg 的样品放入样品盘内,按预先编制的升温程序加热.温度升至  $700^\circ\text{C}$  时开始通入浓度为 1.876% 的  $\text{CO}$  气体(平衡气为氮气),流量为 32 ml/min.

### 2.2 试验结果

实验结果表明,在还原性气氛下添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{CaSO}_4$  的分解反应有明显的抑制作用.  $\text{CaSO}_4$  空白样品和加入添加剂后的样品热解曲线如图 2 所示.

无论是空白样品还是加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的样品,在温度升至  $1100^\circ\text{C}$  左右时  $\text{CaSO}_4$  都发生分解反应,但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入明显降低了  $\text{CaSO}_4$  的分解反应速率.热解进行 1 h 后,不加添加剂时硫酸钙的分解率为 65.9%,而加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后硫酸钙的分解率降为 7.2%.

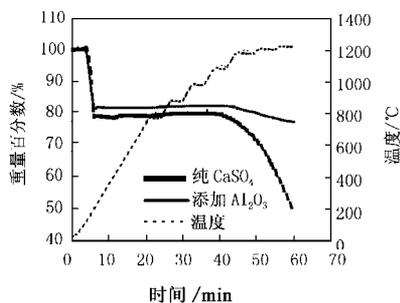


图 2 还原气氛下硫酸钙的热解特性

Fig.2  $\text{CaSO}_4$  decomposition in the deoxidization atmosphere

## 3 添加剂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的作用机理探讨

### 3.1 试验仪器

为探讨添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的作用机理,使用 X 射线粉末晶体衍射分析(XRD)和光电子能谱

化学分析(XPS)对生物质型煤燃烧灰渣进行了测试.

XRD 分析在日本理学 D/max-RB 型 X 衍射仪上进行,采用  $\text{CuK}\alpha$  射线,固体检测器,加速电压 40 kV,电流 100 mA,扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ .

XPS 分析在美国 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行.采用位置灵敏度检测器 PSD,选用  $\text{Al}/\text{Mg}$  双阳极靶,能量分辨率 0.8 eV,灵敏度 80 kCPS,角分辨率为  $45^\circ$ ,分析室真空度  $2.9 \times 10^{-7}$  Pa.溅射条件为:扫描型 Ar+枪,面积  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ ,溅射速率约为  $4\text{ nm}/\text{min}$ ,能量为 3.0 kV,发射电流为 25 mA.

### 3.2 结果分析

XRD 是通过 X 射线照射到晶体上产生的衍射样式的测定来判断晶体形态的.图 3 为加有添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的固硫型煤灰渣的 XRD 谱图.根据 X 射线衍射手册,图中的 10、21、31、34、35、37、41 号谱线为  $\text{CaSO}_4$  的主要特征谱线.由于最终产物的热解速率减低,产物除有  $\text{CaSO}_4$  外,必定有其它的耐热物质存在,对钙铝化合物的查询鉴别表明,形成了 1 种新的物质

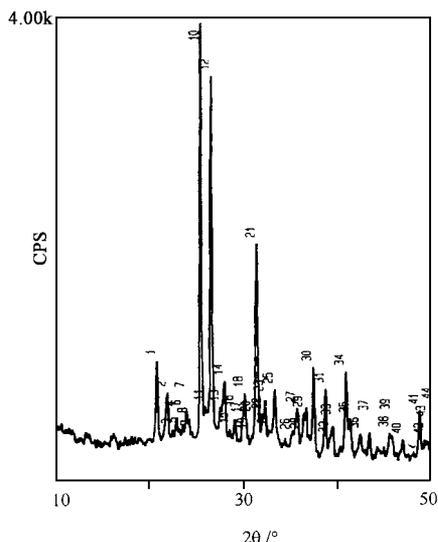


图 3 脱硫灰渣的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectrum of combustion residue

$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{S}_4$ ,其主要特征谱线为 8, 26 和 17,

相应的  $d(A)$  为 3.75, 2.66 和 3.25, 相对强度为 100, 30 和 8.

XPS 是通过元素的价态及其与周围元素的成键键能的测定来判断元素形态的. 图 4 给出了添加  $Al_2O_3$  的固硫型煤灰渣的 ESCA 全谱图. 灰渣中主要含有 5 种元素, 分别为 S、Si、Al、Ca 和 O. 由图 4 可见, 只有 1 种价态的硫存在于灰渣中,  $S_{2p}$  的结合能为 169.75eV, 由此可知这是硫酸盐硫的特征结合能. 根据结合能同样可以确定其它元素的存在形态, 铝以氧化铝形式

存在, 钙以硫酸钙和氧化钙形式存在. 硅以硅酸盐形式存在, 是煤灰中固有的.

综合 XRD 和 XPS 的分析结果表明, 固定下来的硫主要以  $CaSO_4$  的形式存在, 但  $Al_2O_3$  的加入形成了一种新的耐热物质  $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ . 由于体系中脱硫和分解产物的价态主要以  $CaSO_4$ , CaO 和  $Al_2O_3$  的形式存在, 该化合物可表示为  $CaSO_4 \cdot 3CaO \cdot 3Al_2O_3$ . 由于耐热物质的生成,  $CaSO_4$  晶体表明可能被其覆盖或包裹, 这种化学依附作用抑制和延缓了

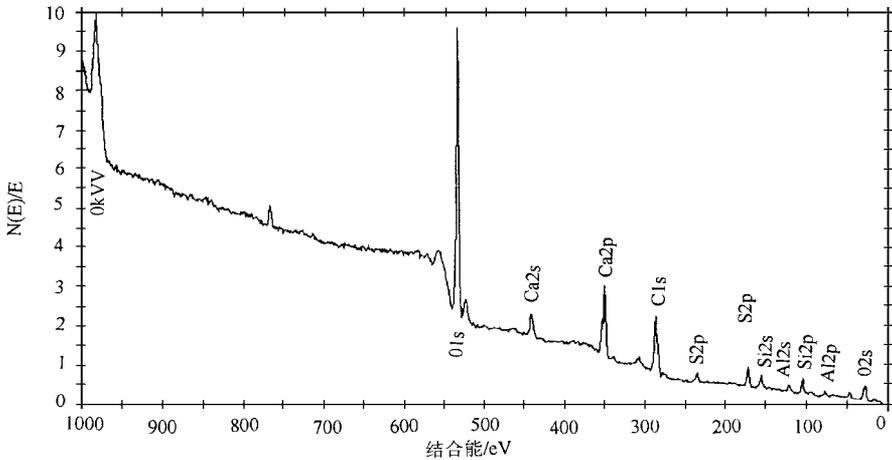


图 4 添加  $Al_2O_3$  和  $CaCO_3$  的型煤灰渣 XPS 全谱图

Fig. 4 XPS spectrum of briquette residue with  $CaCO_3$  sorbent and  $Al_2O_3$  additive

$CaSO_4$  的高温分解, 从而提高了固硫率.

#### 4 结论

(1) 生物质型煤在管式炉中的燃烧固硫试验表明, 添加  $Al_2O_3$  使钙基固硫剂的固硫率增加了约 30%, 添加  $Fe_2O_3$  和  $MnO_2$  没有固硫增强作用, 而同时添加  $Fe_2O_3$  和  $MnO_2$  对固硫有负影响.

(2) 热重分析表明, 在还原性气氛下, 温度达到 1100℃ 时, 固硫产物  $CaSO_4$  会发生显著的高温分解. 添加  $Al_2O_3$  使固硫产物的高温分解率下降了约 89%, 对高温分解有显著的抑制作用. 在型煤层燃烧条件下, 固硫产物的再分解是型煤固硫率不高的主要原因.

(3) 对添加有  $Al_2O_3$  的生物质固硫型煤的灰渣的 XPS 和 XRD 分析表明, 所固定的硫仍以硫酸钙的价键形态存在, 但形成了  $CaSO_4$ 、

CaO 和  $Al_2O_3$  的复盐, 其分子式为  $CaSO_4 \cdot 3CaO \cdot 3Al_2O_3$ . 由于复盐的热稳定性高, 并有覆盖或包裹  $CaSO_4$  晶体表面的作用, 从而抑制了  $CaSO_4$  的分解.

参考文献:

- 1 Paolo Det al. An Investigation of the Influence Sodium Chloride on the Desulphurization Properties of Limestone. *Fuel*, 1992, 71(7): 831 ~ 834.
- 2 Slaughter D Met al. Chemical and Physical Characteristics of Calcium Oxide for Enhanced  $SO_2$  Reactivity. *AIChE J.*, 1989, 35(9): 1502 ~ 1506.
- 3 徐士鸣. 自成型煤消尘固硫燃烧技术(II). *环境工程*, 1994, 12(4): 19 ~ 24.
- 4 周俊虎, 范浩杰等. 氧化钙燃烧固硫添加剂的研究. *环境科学学报*, 1997, 17(3): 284 ~ 288.
- 5 肖佩林, 李书年. 铁硅系添加剂对型煤燃烧时硫行为的影响. *环境科学学报*, 1996, 16(1): 97 ~ 101.
- 6 Xin L et al. Fe-Si Promoter for Sulfur Capture During Coal Briquette Combustion. *J. of Environ. Sci.*, 1997, 9(4): 496 ~ 500.