

矿物质对 SO₂ 释放的影响及钙的固硫机理

刘银河, 车得福, 徐通模

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了开发高效燃烧脱硫技术, 通过热质量/逸出气体分析实验研究了煤中矿物质对煤燃烧中 SO₂ 释放的影响以及钙的固硫机理. 研究表明: 脱灰后 SO₂ 的释放曲线由原煤的双峰变成单峰; Ca 的添加能够促进煤中硫在低温下释放, 但不同形态钙的固硫效果不同; 脱灰煤中添加 CaSO₄ 后 SO₂ 的释放曲线又恢复为双峰, CaSO₄ 没有固硫效果; 添加 CaCO₃ 和 CaO 后 SO₂ 的生成会有明显减少, 且 CaO 的固硫效果要比 CaCO₃ 显著. 基于这个实验结果, 提出了程序升温燃烧条件下煤中的矿物质对 SO₂ 释放影响所遵循的吸附-解吸附机理, 以及钙基固硫剂固硫所遵循的吸附-解吸附/氧化机理.

关键词: 二氧化硫; 脱灰; 钙; 煤燃烧; 热重分析

中图分类号: TQ534.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2005)01-0096-04

Effects of Minerals on Sulfur Dioxide Release and Mechanism of Sulfur Retention by Calcium During Coal Combustion

Liu Yinhe, Che Defu, Xu Tongmo

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: An experiment was carried out to investigate effects of minerals on sulfur dioxide release and the mechanism of sulfur retention by calcium during temperature-programmed combustion of a high rank coal by TG/EGA method at 10°C/min. The major results are as follows. Demineralization causes the profiles of sulfur dioxide evolution to change from bimodality to single peak with two shoulders and increases the conversion of coal sulfur to sulfur dioxide. The absorption-desorption mechanism was developed to elucidate effects of minerals on sulfur release. Calcium can promote sulfur dioxide release in low temperature. Different calcium forms appear different effects on sulfur release. Calcium sulphate can serve as an inert component to change the sulfur dioxide evolution profiles without any sulfur retention. Calcium carbonate and calcium oxide can change sulfur release profile and reduce sulfur dioxide release. In addition, calcium oxide is more effective than calcium carbonate on sulfur retention. Calcium effect on sulfur dioxide reduction is governed by the present sulfur dioxide absorption-desorption/oxidation mechanism.

Keywords: sulfur dioxide; demineralization; calcium; coal combustion; thermogravimetry

煤中硫的存在形态主要有 3 种: 有机硫、硫铁矿硫和硫酸盐硫^[1-3]. 这 3 种硫在燃烧中能够生成 SO₂, 可导致酸雨等环境问题. 治理 SO₂ 污染的方法主要有燃烧前脱硫、燃烧脱硫和烟气脱硫. 其中燃烧脱硫是在煤燃烧过程中加入钙基固硫剂, 达到固硫目的, 与其他技术相比, 具有工艺简单、脱硫成本低

又可提高热效率等优点, 因此研究燃烧脱硫对发展高效低污染燃烧技术具有重要意义.

煤中的矿物质也可以降低煤燃烧中 SO₂ 的排放^[4], 称之为煤自身脱硫. 目前, 对于矿物质和广为使用的钙基固硫剂对 SO₂ 的作用机理众说纷纭, 因此有必要澄清煤燃烧中矿物质对 SO₂ 排放的作用

机理. 本文主要研究在程序升温燃烧中,煤中矿物质对于SO₂释放的作用机理和钙基固硫剂的固硫机理.

1 实验

煤样为高阶高硫的宜宾无烟煤(原煤),磨制成粒度小于280 μm的煤粉. 为了研究煤中矿物质的影响,对原煤进行了HCl/HF脱灰处理. 宜宾原煤和脱灰煤的元素分析和工业分析见表1、表2. 宜宾原煤三态硫的分布和灰成分分析见表3和表4. X射线能谱仪分析表明,脱灰煤中主要的金属元素为Fe,说明其他灰成分已经被脱除. Fe的存在是因为煤中含有较多的硫铁矿硫. 选取CaO、CaCO₃和CaSO₄作为含钙添加剂混合加入到脱灰宜宾煤中. 3种添加剂的粒径均在40 μm以下,添加剂的质量分数均为5%,煤样在105℃下干燥8 h以上并保存在称量瓶中备用.

表1 煤的元素分析(干燥无灰基) %

煤样	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O)
YB	84.95	3.75	1.31	6.71	3.28
DYB	87.46	3.32	1.11	4.12	3.99

注:YB为宜宾原煤;DYB为脱灰宜宾煤;w(O)是根据差减法算出的.

表2 煤的工业分析(干燥基) %

煤样	w(灰分)	w(挥发分)	w(固定碳)
YB	37.82	9.99	52.19
DYB	4.78	13.07	82.15

表3 宜宾原煤三态硫的分布

硫的形态	w/%
硫酸盐硫, S _{s,d}	1.22
硫铁矿硫, S _{p,d}	2.83
有机硫, S _{o,d}	0.08

注:有机硫根据差减法算出.

表4 宜宾原煤灰成分分析

w/%									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	
46.7	17.91	16.15	6.6	0.8	0.27	2.6	4.85	2.15	

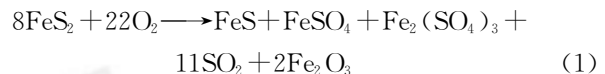
本实验是在NETZSCH STA 409 PC综合热分析仪上完成的. 样品质量为20 mg,升温速率为10℃/min,温度范围为20~1 000℃,燃烧是在流量为100 ml/min的O₂-He二元混合气流下进行的,其中φ(O₂)=20%. 逸出气体用KM9106烟气分析仪在线测量,采样间隔时间为10 s.

2 实验结果与分析

2.1 燃烧气体产物释放特性

图1是宜宾原煤在程序升温燃烧中SO₂、NO和CO的释放曲线,其中φ(CO)为CO的体积分数. 从图1可看出:NO的释放曲线是一个单峰曲线且在超过550℃的温度下才能出现峰值;CO的释放曲线也是一个单峰曲线,它的峰值出现在550℃左右;SO₂的释放曲线是一个双峰曲线,大约从250℃开始释放,当超过390℃后,SO₂的释放迅速增加,在470℃时出现第1个峰值,大约到500℃左右,SO₂的释放曲线降到谷底,然后在520℃又出现第2个峰值,当超过650℃后,SO₂的释放可以忽略. 图1中SO₂、NO和CO释放的先后次序表明,宜宾煤中硫先于碳氧化,而氮后于碳氧化,即煤中硫的活性高于煤母体的活性和煤中氮的活性.

硫铁矿在煤中以高度分散的细微颗粒存在,硫铁矿颗粒越细,其被氧化的温度就越低,因此SO₂开始释放的温度也就越低. 煤基质和FeS₂的交互作用使得FeS₂的稳定性变差,也会导致SO₂在较低的温度下就开始释放. 尽管存在着煤基质与硫铁矿之间的交互作用,煤中硫铁矿的氧化分解机理应该与纯的FeS₂的氧化分解相似. 黄铁矿与氧的反应即使在低温(400℃)下也很容易进行^[5],其产物为硫酸盐、氧化物、SO₂等,反应式如下



实验中煤样在低温条件下SO₂的释放峰都对应于上述反应机理.

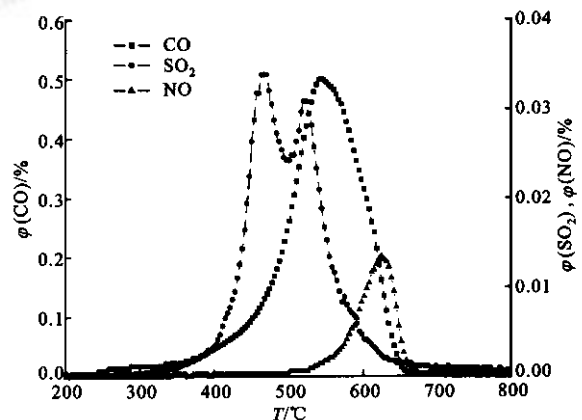


图1 宜宾原煤燃烧中SO₂、NO和CO的释放

2.2 脱灰对SO₂释放的影响

脱灰对程序升温燃烧中SO₂释放的影响如图2

所示. 脱灰改变了 SO_2 释放曲线的峰型. 从图 2 可以看出: 宜宾原煤的 SO_2 释放曲线为双峰曲线, 脱灰宜宾煤 SO_2 的释放曲线只是一个单峰附带 2 个台肩的曲线, 其低温峰的出现早于宜宾原煤低温峰的出现, 占整个程序升温燃烧过程中总的 SO_2 释放的主要部分; 与宜宾原煤类似, 脱灰宜宾煤中 SO_2 的释放大约在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 开始并缓慢增加, 当超过 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 后, SO_2 的释放速度迅速增加, 到 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 到达峰顶(最大值). 这个 SO_2 释放的最大值大概是宜宾原煤的 2 倍. 然后, SO_2 的释放曲线开始下降, 到 $465\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现第 1 个台肩, 在 $510\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现第 2 个台肩. 到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以后宜宾脱灰煤的 SO_2 生成可以忽略.

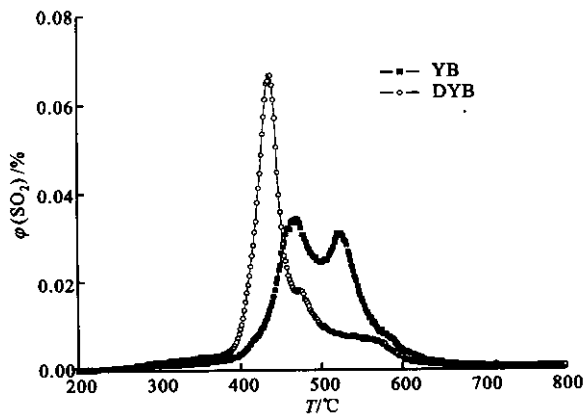


图 2 脱灰对于 SO_2 释放的影响

由表 3 知, 硫铁矿硫是宜宾原煤三态硫的主要形式. 有机硫的含量非常小, 以至于不能够形成一个独立的峰. 在程序升温燃烧过程中, 由于温度低, 硫酸盐硫不会发生分解. 基于以上分析, 在程序升温燃烧过程中, SO_2 的释放主要来源于硫铁矿硫的氧化. 硫酸盐硫在 HCl/HF 脱灰过程中会被脱除, 但它的脱除不会改变 SO_2 的释放曲线.

对脱灰宜宾煤, HCl/HF 的处理使得煤母体中的碳酸盐和硅酸盐矿物质被脱除, 因而脱灰后煤的传热传质能力比原煤有很大提高. 因此, SO_2 就会在初期迅速释放出来形成一个较大的峰, 如图 2 所示. 伴随着煤母体中有机硫的氧化, 反应式(1)中生成的 FeS 会在更高的温度条件下氧化释放出 SO_2 , 从而形成后期的台肩. 但是, 对于宜宾原煤, 上述的 SO_2 释放机理并不能解释 SO_2 释放的双峰现象. 可以推断, 原煤中内在的高度弥散的矿物质参与了 SO_2 的释放过程.

在此基础上, 本文提出以下机理: 首先, 煤母体中高度弥散的 FeS_2 受热被空气氧化直接生成 SO_2 ; 由于吸附作用, 一部分 SO_2 能够被矿物质吸收形成 SO_2 的表面复合物, 其中惰性矿物质形成的 SO_2 表

面复合物可以在高温下解吸附, 重新释放出 SO_2 , 从而形成第 2 个峰. 矿物质的这个吸附-解吸附机理可以合理地解释宜宾原煤程序升温燃烧中 SO_2 释放的双峰现象.

2.3 钙添加剂对 SO_2 释放的影响

图 3 给出了宜宾脱灰煤和在其中添加了钙基催化剂的煤样的 SO_2 释放曲线. 3 种钙添加剂对于 SO_2 的释放影响显著. CaSO_4 的添加使得 SO_2 的释放曲线重新变成双峰曲线, 而且 CaCO_3 和 CaSO_4 的添加使得 SO_2 的释放提前, 但 CaCO_3 的添加使 SO_2 的释放曲线表现出不明显的双峰, 更为重要的是 CaCO_3 与 CaSO_4 相比已经表现出一定的固硫作用. CaO 则不同, 表现出明显的脱硫作用, 而且 SO_2 的释放曲线为一个低矮的平台.

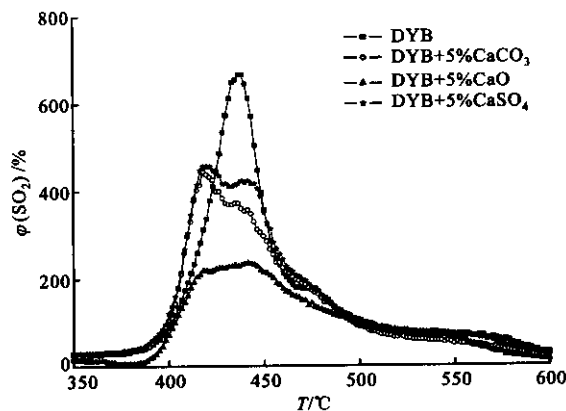


图 3 钙基添加剂对 SO_2 释放的影响

2.4 灰分和钙添加剂对 SO_2 转化率的影响

对 SO_2 释放曲线积分, 结合煤样的元素分析可以计算出 SO_2 的释放总量和煤中的全硫向 SO_2 的转化率 X_{SO_2} . 图 4 给出了灰分和钙添加剂对 SO_2 转化率的影响.

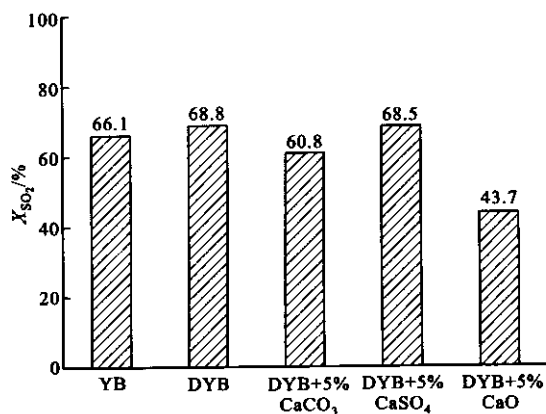
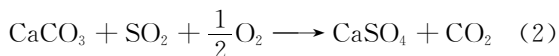


图 4 灰分和钙添加剂对 SO_2 转化率的影响

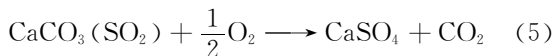
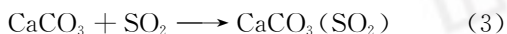
尽管脱灰使得程序升温燃烧中 SO_2 释放的第 2 个峰受到抑制, 它仍然增加了总硫向 SO_2 的转化

率,尤其是在燃烧的初始阶段.宜宾煤和宜宾脱灰煤中的硫向SO₂的转化率分别是66.1%和68.8%.

与宜宾脱灰煤相比较,添加CaSO₄后的煤样,SO₂的转化率基本不变,虽然CaSO₄改变了SO₂的释放曲线形状,说明CaSO₄没有固硫作用.质量分数为5%的CaCO₃添加剂则表现出了一定的固硫作用,而质量分数为5%的CaO添加剂则表现出更为明显的固硫效果,这一方面是因为CaO的固硫活性比CaCO₃强,另一方面是因为对于同样的添加剂量,添加CaO的煤样中 $n(\text{Ca})/n(\text{S})$ (摩尔比)相对要高.煤中广泛存在的方解石和白云石在实际煤粉燃烧温度下能够迅速分解转化成CaO和MgO,并吸收SO₂转化为CaSO₄和MgSO₄,从而起到固硫作用.CaCO₃在约700℃以上才开始分解,但在本实验中,煤样是在400~600℃的低温下燃烧,方解石和白云石不能够迅速分解.因此,SO₂的排放减少一定存在着另外的途径.在较低的温度下,石灰石不易分解,石灰石与SO₂的固硫反应可以用直接硫酸化机理描述^[4]



基于以上讨论,可以提出煤在程序升温燃烧过程中SO₂的释放路径及钙基脱硫剂固硫反应路线如下:煤母体中高度弥散的FeS₂首先被空气氧化直接生成SO₂;由于吸附作用,其中的一部分SO₂能够被CaCO₃等矿物质吸收形成SO₂的表面复合物;SO₂表面复合物可以通过以下2个路径分别生成不同的产物,一方面它们可以在高温下解吸附,重新释放出SO₂,另一方面,它们能够进一步与氧结合生成热稳定的CaSO₄,反应式如下



如表1所示,煤在脱灰过程中超过80%的矿物质被脱除,因此矿物质对SO₂的吸附以形成SO₂表面复合物的反应变得相当微弱.反应式(1)生成的SO₂更多地被直接释放到烟气中,结果造成后期SO₂解吸附的减弱.因此,宜宾脱灰煤的初期SO₂的释放比宜宾原煤高很多,而原煤SO₂释放曲线的第2个峰在脱灰后变成了2个低的台肩.

本文研究的结果也适用于实际燃烧中过程,在实际燃烧过程中SO₂的析出迅速,由于CaCO₃的彻底分解需要而数据因此有相当一部分SO₂的脱除是

由于CaCO₃对SO₂的吸附及氧化.此外,实际燃烧过程还需要考虑其他因素的影响,如粒径、燃烧温度和流场等.根据吸附-解吸附/氧化机理,钙基固硫的瓶颈在于CaCO₃对SO₂的吸附(如式(3))和氧化(如式(5)),实际燃烧中需要设法促进这2个瓶颈反应实现燃烧脱硫.

3 结 论

(1) 宜宾原煤中SO₂的释放曲线是双峰曲线,而脱灰后SO₂的释放曲线变成单峰附带2个台肩的曲线.

(2) 矿物质对SO₂的释放的影响遵循吸附-解吸附机理,即生成的部分SO₂能够被矿物质吸附形成SO₂的表面复合物,其中惰性矿物质形成的SO₂表面复合物可以在高温下解吸附,重新释放出SO₂.

(3) 钙的添加使得煤中的硫更易于在低温下释放,但不同的钙基添加剂对SO₂的释放表现出不同的效果.CaSO₄只改变SO₂的释放的峰形而无固硫效果.CaCO₃和CaO一方面改变了SO₂的释放过程,另一方面起到一定的固硫作用,且CaO的固硫效果要比CaCO₃显著.

(4) 在程序升温燃烧条件下,钙基固硫遵循吸附-解吸附/氧化机理,即部分SO₂能够被CaCO₃吸附形成SO₂的表面复合物,SO₂表面复合物一方面可以在高温下解吸附,重新释放出SO₂,另一方面,能够进一步与氧结合生成热稳定的CaSO₄.这个机理也适用于实际燃烧过程的脱硫反应.

参考文献:

- [1] Gorbaty M L, Kelemen S R. Characterization and reactivity of organically bond sulfur and nitrogen fossil fuels[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 71(1): 71-78.
- [2] Huffman G P, Mitra S, Huggins F E, et al. Quantitative analysis of all major forms of sulfur in coal by X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 1991, 5(4):574-581.
- [3] Boudou J P, Boulegue J, Malechoux L, et al. Identification of some sulphur species in a high organic sulphur coal[J]. Fuel, 1987, 66(11):1 558-1 569.
- [4] Alvarez E, González J F. High pressure thermogravimetric analysis of the direct sulfation of Spanish calcium-based sorbents[J]. Fuel, 1999, 78(3):341-348.
- [5] 新井纪男. 燃烧生成物的发生与抑制技术[M]. 北京:北京科学出版社,2001.