

# Thermodynamic Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3$ on Sulfur Fixation by CaO in Pulverized Coal Combustion

Meng Dai, Jian Hua, Shengqin Zhang

School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing  
Email: shengqinzhang@163.com

Received: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2019; accepted: May 8<sup>th</sup>, 2019; published: May 15<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

Based on the experimental study on the sulfur fixation of calcium-based sulfur fixation agent CaO on pulverized coal and the thermodynamic calculation on the sulfur fixation system, it was found that the sulfur fixation product  $\text{CaSO}_4$  was unstable at high temperature. However, compound products would be formed with the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and it could inhibit the decomposition of  $\text{CaSO}_4$ , thus increase the sulfur fixation efficiency of CaO on pulverized coal at high temperature.

## Keywords

Calcium-Based Sulfur-Fixing Agent, Pulverized Coal Combustion, Sulfur-Fixing Efficiency

---

## $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对煤粉中CaO固硫的热力学影响研究

代 蒙, 华 健, 张生芹

重庆科技学院, 冶金与材料工程学院, 重庆  
Email: shengqinzhang@163.com

收稿日期: 2019年4月23日; 录用日期: 2019年5月8日; 发布日期: 2019年5月15日

---

## 摘 要

通过钙基固硫剂CaO对煤粉固硫的固硫实验研究和固硫体系的热力学计算, 发现高温下固硫产物 $\text{CaSO}_4$ 不稳定, 但加入助剂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 后, 由于复合产物的生成, 可以抑制 $\text{CaSO}_4$ 的分解, 从而增加高温下CaO对煤粉的固硫效率。

## 关键词

钙基固硫剂, 煤粉燃烧, 固硫效率

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国是一次能源为主的国家, 煤炭是在所有能源中使用量最大的一种。由于煤中含有较高的硫分, 如果不做处理直接燃烧, 会生成  $\text{SO}_2$  气体污染大气。在环保要求不断加强的情况下, 煤的直接燃烧不断受到限制, 因而对煤粉利用的脱硫研究也日益深入。

固硫是煤粉中硫含量处理比较经济且易行的一种措施[1]。在所有煤粉燃烧固硫研究中, 由于价廉易得, 且固硫效果尚可, 钙剂固硫剂的应用研究最为广泛。但是钙剂固硫剂固硫产物在高温下的不稳定性, 导致其固硫效果不太理想[2] [3]。如煤粉锅炉和工业层燃炉炉温分别高达  $1300^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$  和  $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ , 已超过固硫产品  $\text{CaSO}_4$  保持热力学稳定的温度范围, 导致高温条件下钙基固硫剂的固硫效率低下[4] [5]。因而, 如何提高钙剂固硫剂的固硫效果需要进行深入研究, 基于此, 本文对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对钙剂固硫剂固硫产物稳定性的促进作用进行了初步的研究。

## 2. 无 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在时的 $\text{CaSO}_4$ 热稳定性的实验研究

实验所用样品为分析纯  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 设置加热速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 通过热力学综合分析仪得到了  $\text{CaSO}_4$  分解的 TG 曲线, 见图 1。

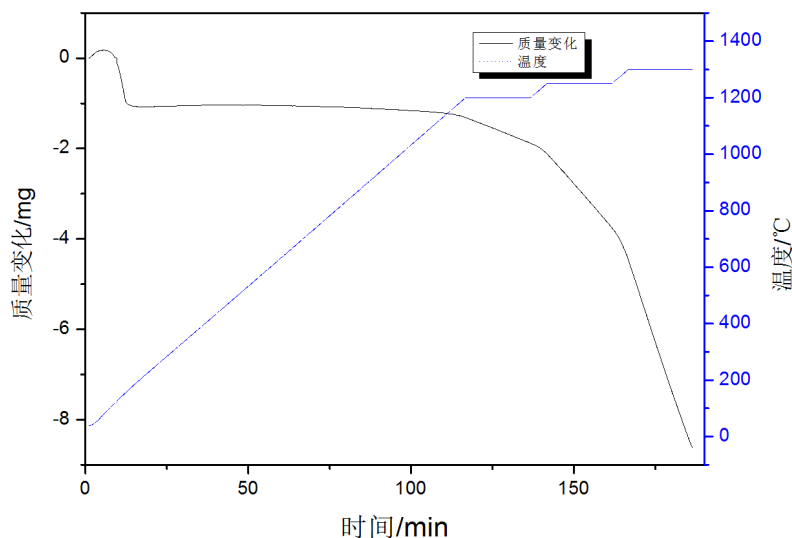


Figure 1. TG curve of  $\text{CaSO}_4$  decomposition

图 1.  $\text{CaSO}_4$  分解的 TG 曲线

从图 1 中可以看出, 在开始阶段, 由于内部保护气体的影响以及设备的不稳定性,  $\text{CaSO}_4$  质量稍有增加, 但随之又急剧减少, 这说明  $\text{CaSO}_4$  内还存在着结晶水。结晶水在  $100^\circ\text{C}$  的干燥箱内无法完全脱去,

当温度升高到 180℃ 的时候, 结晶水基本可以完全脱除, 继续升温到 1200℃ 时,  $\text{CaSO}_4$  含量基本没有发生变化, 但是当温度在 1200℃ 继续保温一段时间后,  $\text{CaSO}_4$  含量开始明显降低, 继续升高温度, 并分别与 1300℃、1400℃ 保温一段时间后,  $\text{CaSO}_4$  将剧烈分解。

### 3. $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{CaSO}_4$ 体系的热力学计算

#### 3.1. Factsage 软件计算过程概述

利用 Factsage 软件中 Equilib 模块, 根据条件设置参数进行计算, 得出不同条件下在不同相区的产物及相数, 之后用 Phase Diagram 模块将计算结果以等温截面图的形式输出, 由此得出 1000℃~1400℃ 之间不同温度条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{CaSO}_4$  三元系的等温截面图。

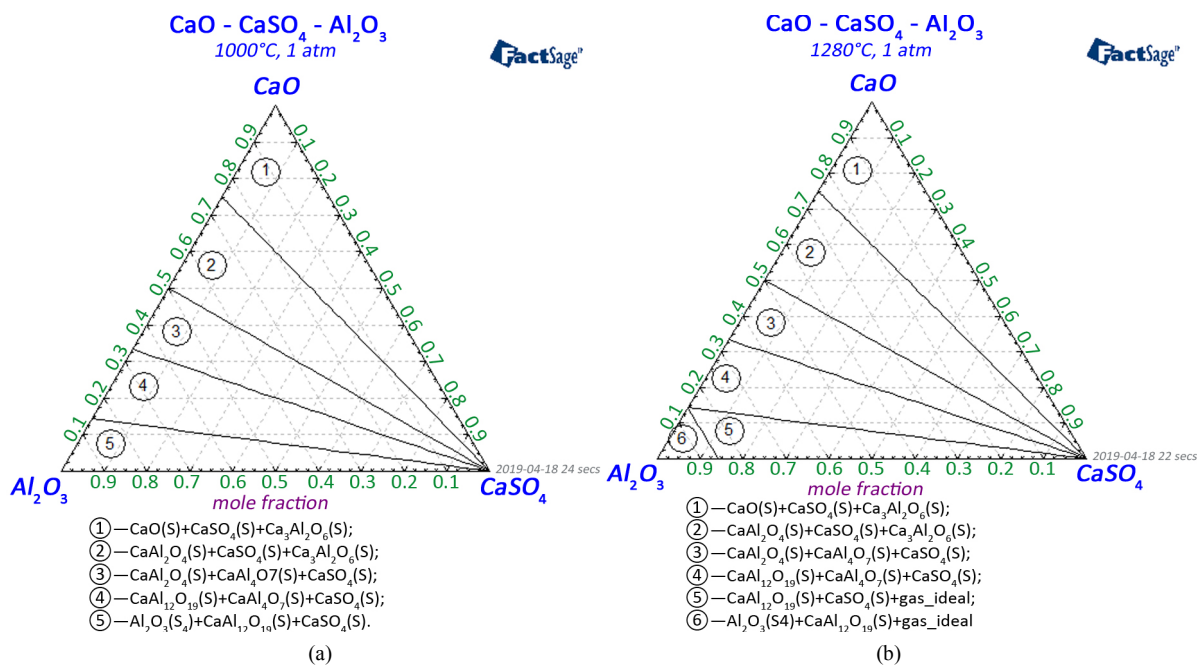
#### 3.2. 计算结果

之前的研究表明, 在常见的几种钙剂固硫剂中, CaO 的固硫效率最高[1], 故本文选择 CaO 作为固硫剂进行计算。

利用 FACTSage 软件对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{CaSO}_4$  进行的热力学计算结果见图 2。

#### 3.3. 计算结果分析

由 1000℃ 升温至 1280℃ 的过程中, 该图平衡时没有发生变化, 见图 2(a)、图 2(b), 没有发现硫酸铝酸盐的生成, 但是钙基固硫剂 CaO 和硫添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间发生了反应, 有  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  等新物质的出现, 生成反应见式(1)~(4)。但固硫产物  $\text{CaSO}_4$  一直存在且没有变化, 也没有气体的生成, 说明该温度范围内  $\text{CaSO}_4$  能够稳定存在, 基本没发生分解。



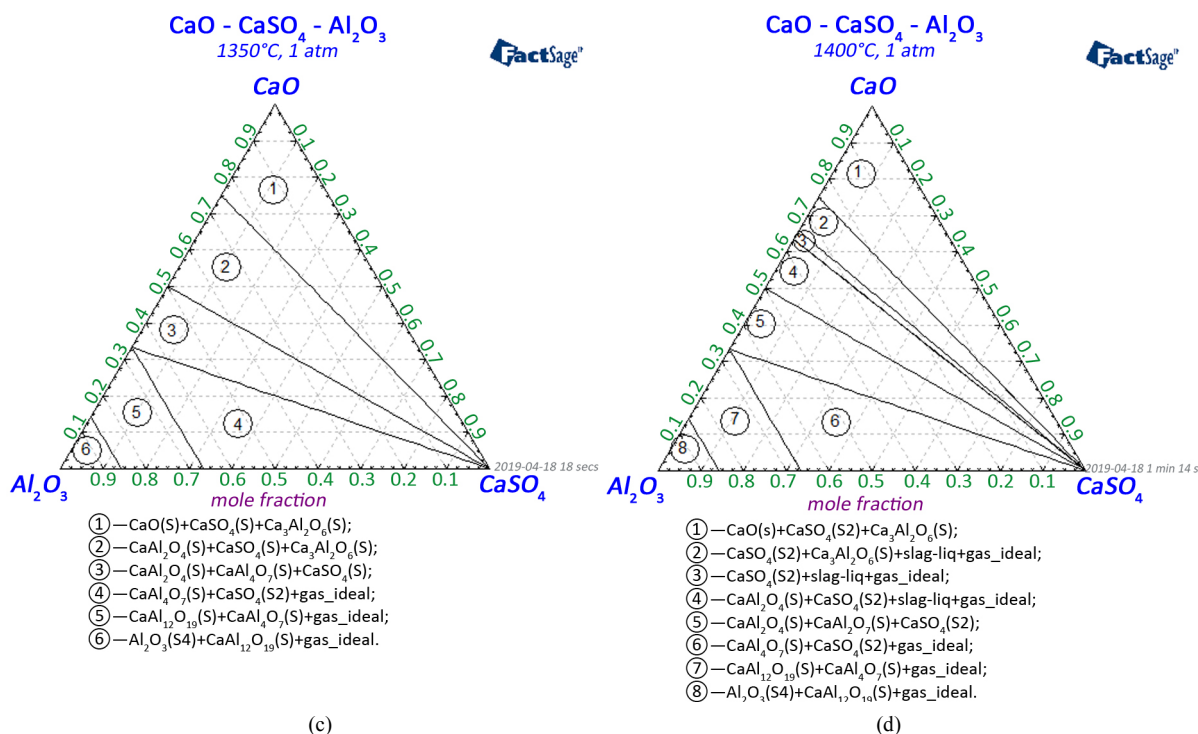


Figure 2. Calculation results of CaO-CaSO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at different temperature  
 图 2. 不同温度下 CaO-CaSO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的计算结果



但是, 当温度升高到 1280℃时, 开始有气体产物 SO<sub>2</sub> 生成, 见图 2(b)。说明这个温度下 CaSO<sub>4</sub> 开始部分分解, 见式(5)。升温到 1350℃时, 生成气体的范围增加, 见图 2(c)。此时 CaSO<sub>4</sub> 的分解有增加趋势, 但是继续升温到 1400℃时, CaSO<sub>4</sub> 的结构发生了变化, 而且开始出现液相, 见图 2(d)。液相的出现会导致固硫产物表面发生烧结现象, 覆盖或包裹在热稳定性不高的 CaSO<sub>4</sub> 晶体表面, 可以阻止 CaSO<sub>4</sub> 的继续分解, 从而保持 CaO 的固硫效率不会在高温下继续降低。

#### 4. 结论

1) 单一存在的 CaSO<sub>4</sub> 在 1200℃时开始分解, 到 1400℃时大量分解。

2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-CaSO<sub>4</sub> 复合体系中在 1280℃时 CaSO<sub>4</sub> 才开始分解, 温度升高到 1400℃后由于体系出现液相并包裹或覆盖在 CaSO<sub>4</sub> 表面, 从而抑制了其分解, 使固硫产物在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在时能够稳定存在, 保证了 CaO 的高温固硫效果。

#### 基金项目

重庆科技学院大学生科技创新项目, 项目编号: 2017034。

#### 参考文献

- [1] 张生芹, 谢兵. MnO<sub>2</sub> 对煤粉中 CaO 固硫效率影响机理[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 4-7.
- [2] 杨剑锋. 钙基复合添加剂的固硫机理及其对固硫产物的影响[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2004.

- 
- [3] Daniel, C.B. and Amir, A. (1981) Sulfur Pollution from Coal Combustion. Effect of the Mineral Components of Coal on the Thermal Stabilities of Sulfated Ash and Calcium Sulfate. *Environment Science & Technology*, **15**, 288-298.  
<https://doi.org/10.1021/es00085a003>
- [4] 武增华, 姚绍军, 郭锋, 等. 氧化物添加剂对  $\text{CaSO}_4$  高温稳定性的影响[J]. 煤炭转化, 2002, 25(22): 71-73.
- [5] 杨晓东, 武建军, 薛可轶, 等. 添加剂抑制  $\text{CaSO}_4$  高温分解的 TG-FTIR 研究(I)氧化物系列[J]. 煤炭转化, 2003, 26(4): 69-72.

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)