

## 蛭石尾砂在燃煤固硫除尘中的利用

李金洪<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>2</sup>, 陈从喜<sup>2</sup>, 郑喜珅<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京大学 地质系, 北京 100871)

**摘要:** 在对新疆且干布拉克蛭石矿尾矿进行矿物学研究的基础上, 进行了高温膨胀实验, 结果表明, 蛭石尾砂的膨胀倍数因粒度的增大、时间的延长而提高, 较为理想的膨胀温度在 950~1050℃之间。利用碳酸钙为固硫剂、膨润土为粘结剂, 蛭石尾砂为膨胀添加剂对肥城烟煤进行高温燃煤固硫实验。结果表明, 蛭石尾砂能较大幅度地提高肥城烟煤的固硫率。经 XRD、SEM 和 EDX 等分析表明, 燃煤灰渣的主要固硫物相为硫酸钙, 且因燃烧条件、添加剂和燃煤种类的差异而以不同的形态存在。蛭石尾砂对燃煤固硫促进机理可解释为营造型煤内部氧化气氛, 抑制新物相硫酸钙的分解。

**关键词:** 蛭石尾砂; 固硫; 除尘; 型煤; 大气污染治理

**中图分类号:** P578.963; X701.3

**文献标识码:** A

我国的煤炭产量和消费量居世界之首, 大量燃煤是我国大气的主要污染源, 其中以 SO<sub>2</sub> 的危害最为严重。2000 年, 全国 SO<sub>2</sub> 的排放量达到 2460 万 t, 导致国土面积的 40% 处于酸雨控制区<sup>[1]</sup>。煤燃烧前的脱硫、燃烧中固硫和燃烧后烟气脱硫是当前减轻 SO<sub>2</sub> 大气污染的重要途径<sup>[2]</sup>。型煤中固硫技术是燃烧中固硫的主要方法。近几年来, 国外型煤技术趋向清洁、高效燃烧, 对于我国块煤率极低(2%)的煤质现状, 进行粉煤的型煤加工和固硫技术研究尤其重要<sup>[3]</sup>。与其他脱硫或固硫工艺相比, 型煤中固硫技术工艺简单、成本低廉、操作方便, 是比较适合我国国情的一种清洁燃煤的技术和方法。影响燃煤固硫效率的因素有很多, 如固硫剂(以钙基物相为主)的种类、添加量、粒度、纯度、结晶度、结构缺陷, 燃烧温度与燃烧时间, 原煤的种类、性质、成矿条件、伴生矿物类型与硫的存在方式, 燃烧方式, 燃烧压力和气氛以及催化剂的选择使用等<sup>[4-16]</sup>。其中固硫产物硫酸盐(主要为硫酸钙)在高温下分解是导致目前固硫率普遍较低的重要原因。我们认为, 导致高温硫酸盐分解的主要因素是由于燃烧中型煤内部存在局部缺氧的还原气氛。通过研究某些高温下形成的疏松孔道结构矿物并以此为固硫添加剂, 可营造燃煤内部氧化气氛, 有效地阻止硫酸盐分解<sup>[4-8]</sup>。本文在对蛭石尾砂矿物学特征的研究基础上, 重点研究以蛭石尾砂为膨胀添加剂、以膨润土为粘结剂的环境矿物材料固硫剂的高温燃煤固硫行为。

### 1 实验原料与方法

蛭石尾砂样品采自新疆且干布拉克蛭石矿区, 为选矿厂尾矿, 因颗粒细小(<3 mm)而难以利用。已有研究表明, 且干布拉克蛭石尾砂不是严格矿物学意义上的蛭石, 而是由金云母、蛭石以及两者组成的多种混层矿物的混合物, 蛭石由金云母风化而成<sup>[17]</sup>。经 XRD 分析表明其主要物相是金云母、蛭石及痕量的长石和高岭土。蛭石尾砂样品的 DTA 曲线(图1)有4个热效应温区: 60~160℃左右层间水脱去, 吸热强;

收稿日期: 2001-08-05; 修订日期: 2001-09-20

基金项目: 科学技术部研究司攀登特别支持费资助项目(99019)

作者简介: 李金洪(1971-), 男, 环境矿物材料及新型陶瓷研究方向博士生。

500~600℃吸热效应较弱;700~800℃吸热和放热效应与脱羟基和相变有关;1000~1200℃有较小放热峰,应为金云母的特征峰。上述分析结果表明,该蛭石尾矿与原矿成分相差较小<sup>[16]</sup>,只是尾矿中蛭石尾砂粒度较细。

肥城烟煤取自山东肥城煤矿,煤样元素分析结果( $w_B/\%$ )为 N 0.14, C 63.01, H 3.59, O 6.31, St, ad 3.02, Sp, ad 0.50, So, ad 2.36。碳酸钙购自唐山华立碳酸钙有限公司。膨润土取样于河北省宣化县立石里—堰家沟膨润土矿床,主要为钙质膨润土,原料化学成分分析见表1。

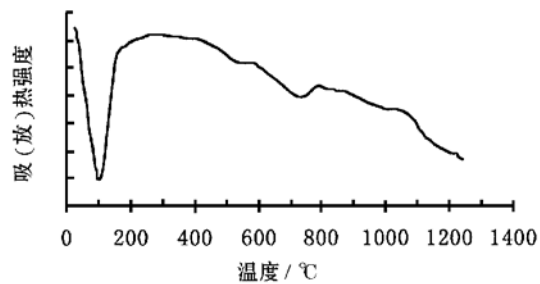


图1 蛭石尾砂差热分析曲线

Fig. 1 DTA curve of vermiculite

表1 原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of desulfurization additives materials

|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> | TiO <sub>2</sub> | 烧失量   | 合计     |
|-----|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------|--------|
| 膨润土 | 61.60            | 12.94                          | 2.90  | 2.78  | 1.40                                | 0.59              | 1.25             | 4.30                          | 8.40                          | 0.038            | 14.22 | 100.55 |
| 蛭石  | 37.06            | 11.69                          | 4.72  | 22.13 | 5.26                                | 1.29              | 4.77             | 3.40                          | 3.34                          | 1.20             | 4.32  | 99.25  |
| 碳酸钙 | —                | —                              | 53.97 | —     | —                                   | —                 | —                | —                             | —                             | —                | —     | —      |

中国地质大学(北京)化学分析室测定。

参照型煤固硫生产工艺,将煤样破碎后过60目筛,与固硫剂碳酸钙和蛭石尾砂、粘结剂膨润土及适量水按比例混匀,在30 MPa下压制成圆柱形,干燥后置入箱式电炉中进行燃烧,燃烧时间为30分钟,燃烧中保持空气流通。

固硫率=灰渣含硫量/(煤含硫量+固硫剂含硫量)。煤中N、C、H、O元素由中国石油规划科学研究院测定,煤和灰渣中硫含量委托原地矿部煤炭测试中心测定,XRD由中国地质大学(北京)X光室的D-MAX-RC型粉晶衍射仪分析,SEM-EDX由北京大学物理系1910FE型场发射扫描电镜分析。

## 2 粒度、温度、加热时间与膨胀倍数关系

蛭石尾砂在高温下膨胀是由于层间结合水在封闭层空间气化产生压力所致<sup>[18]</sup>,蛭石单矿物的膨胀可用c轴膨胀率来定量表示。从宏观上测定其粉末的膨胀行为更有实际意义,为此,笔者研究了蛭石尾砂膨胀的粒度、温度和时间效应。实验在箱式电炉中进行,用直径为150 mm、壁厚约为2~3 mm的不锈钢杯作容器,将蛭石尾砂粉体样品以薄层平铺于底部进行实验。

在950℃时,对各种粒级的蛭石尾砂分别加热45 s和90 s,结果(表2)表明蛭石尾砂的膨胀性能随粒度的减小而减弱。

表2 蛭石尾砂膨胀倍数与粒度和时间的关系

Table 2 Relations between grain size, heating time and inflation ratio of vermiculite

| 时间/s    | 60~80目 |      | 80~100目 |      | 100~120目 |      | 120~140目 |      |
|---------|--------|------|---------|------|----------|------|----------|------|
|         | 45     | 90   | 45      | 90   | 45       | 90   | 45       | 90   |
| 烧前体积/mL | 4      | 4    | 4       | 4    | 4        | 4    | 4        | 4    |
| 烧后体积/mL | 12.6   | 11.6 | 10.8    | 10.6 | 8        | 7.6  | 6.6      | 6.4  |
| 膨胀倍数    | 3.15   | 2.90 | 2.70    | 2.65 | 2.00     | 1.90 | 1.65     | 1.60 |

以蛭石尾砂为型煤固硫添加剂时, 膨胀倍数高时会使型煤撑裂, 较低膨胀难以形成疏松结构, 故采用 80~ 100 目蛭石尾砂样品为固硫添加剂, 对此粒度范围样品在不同的温度和时间下进行膨胀实验, 结果(表 3)表明, 该粒级的蛭石尾砂在 850~ 1 050 ℃之间有良好的膨胀性能, 尤其是在 950 ℃时, 膨胀性能最佳。在 1 150 ℃时, 膨胀倍数急剧下降。

在 850 ℃时, 蛭石尾砂的膨胀倍数随加热时间的延长而有较小幅度增大, 这与内部层间水的迟缓排出有关, 但膨胀率变化范围有限(表 3)。在较短的相同时间内, 950 ℃比 840 ℃膨胀倍数高, 950 ℃的膨胀倍数先增大后减小。

表 3 蛭石尾砂膨胀倍数与处理温度、时间的关系

Table 3 Relations between heating temperature, time and inflation ratio

| 时间/s | 750 ℃ |      | 850 ℃ |      | 950 ℃ |      | 1 050 ℃ |      | 1 150 ℃ |      |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|---------|------|---------|------|
|      | 体积/mL | 倍数   | 体积/mL | 倍数   | 体积/mL | 倍数   | 体积/mL   | 倍数   | 体积/mL   | 倍数   |
| 0    | 4     | —    | 4     | —    | 4     | —    | 4       | —    | 4       | —    |
| 25   | —     | —    | 10.3  | 2.58 | 11.2  | 2.80 | 11.2    | 2.80 | 8.2     | 2.05 |
| 45   | 9.3   | 2.33 | 10.2  | 2.55 | 11.4  | 2.85 | 10.2    | 2.55 | 6.4     | 1.60 |
| 60   | —     | —    | 10.4  | 2.60 | —     | —    | —       | —    | —       | —    |
| 75   | —     | —    | 10.4  | 2.60 | —     | —    | —       | —    | —       | —    |
| 90   | —     | —    | 11.1  | 2.78 | 10.6  | 2.65 | —       | —    | —       | —    |

### 3 固硫除尘实验结果与讨论

取肥城烟煤样 12 g, 按不同添加剂配制成型煤, 进行燃烧固硫实验, 结果见表 4 和图 2。图表说明, 燃煤自身固硫率很低, 固硫率随温度变化而变化, 其规律因添加剂的改变而呈现较大的差异, 总体上添加剂对燃煤有显著的固硫效果。蛭石尾砂提高固硫率效果也较明显, 在 950 ℃时, 添加蛭石尾砂可将固硫率提高约 58%, 达到 97.87%。但固硫率并不与添加量呈正相线性关系, 在不同燃烧条件下, 均有其理想的添加量。在添加蛭石尾砂的样品中, 不同燃烧温度下固硫率基本保持在 71% 以上。从膨胀实验可知, 蛭石尾砂膨胀最佳温度在 950~ 1 050 ℃左右, 此时膨胀量最大, 固硫效果也较显著。随着燃烧温度进一步升高, 其表面开始熔融甚至发生晶相转变, 相应地制造富氧环境的能力下降, 因而固硫率有下降趋势。

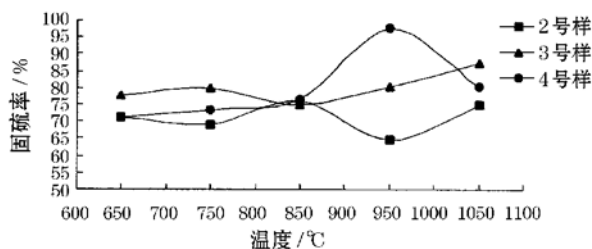


图 2 蛭石对肥城烟煤固硫率的影响

Fig. 2 The effect on FeiChen bituminous desulfurization ratio by vermiculite

蛭石尾砂促进固硫率提高的原因主要有两点: 一方面, 膨胀产生的空隙营造了型煤内部的氧化气氛, 根据化学反应式  $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ , 氧浓度越高, 化学平衡的逆反应速度就越大, 平衡常数就越小, 硫酸钙的分解反应就变得缓慢, 获得同样的分解率需要更高的温度, 这样硫酸钙在富氧气氛下耐热稳定性有了较大的提高; 另一方面, 蛭石矿物表面在高温下具有较强的化学和物理活性。在 SEM 下可观察到蛭石表面生长了许多硫酸钙晶体, 特别是在解理面上生长了大量的树枝状、菊花状集合体以及板

柱状或菱面体形小晶体。其活性大小与蛭石结构和成分有关, 蛭石尾砂膨胀引起层间距变大, 从十几 Å 增加到几十 Å, 甚至于超过一百 Å。特别是含有丰富的铁氧化物, 氧化铁对于促进硫酸钙的形成和抑制硫酸钙的分解能起到较好的催化作用<sup>[9, 10]</sup>, 这样解理面就成了催化剂的载体, 说明蛭石尾砂的固硫活性还跟其

内部含较高的铁质成分有关。

蛭石尾砂在型煤燃烧过程中,易膨胀形成疏松结构,在提高燃煤固硫效率的同时,也为煤中碳质成分的充分燃烧创造了条件,能减少煤炭因不完全燃烧形成的碳质飞灰,烟尘污染明显降低。XRD 分析结果表明,固硫灰渣中存在大量的硫酸钙物相属无水 II 型硬石膏,另外有较高含量的石英。

表 4 不同燃烧温度下蛭石尾砂对肥城烟煤固硫率的影响

Table 4 The effects of vermiculite at different combustion temperatures on desulphurization ratios of Feicheng bituminous coal

| 样号 | 烟煤质量/g | 添加剂质量/g |     |      | 固硫率/%  |        |        |        |          |
|----|--------|---------|-----|------|--------|--------|--------|--------|----------|
|    |        | 膨润土     | 碳酸钙 | 蛭石尾砂 | 650 °C | 750 °C | 850 °C | 950 °C | 1 050 °C |
| 1  |        | 0       | 0   | 0    | 11.39  | 15.76  | 18.80  | 15.55  | 11.44    |
| 2  | 12     | 2       | 3   | 0    | 71.28  | 68.80  | 76.35  | 64.94  | 75.25    |
| 3  |        | 2       | 3   | 1    | 77.48  | 79.81  | 74.83  | 80.70  | 87.53    |
| 4  |        | 2       | 3   | 2    | 71.00  | 73.28  | 76.83  | 97.87  | 80.22    |

显微镜下观察到中低温(950 °C)以下的灰渣玻璃质小球少,大颗粒石英多,连通气孔多,形状多样。气孔四周含有大量灰白色的石膏和氧化钙微晶集合体,呈纤维状、树枝状。还含有少量残留碳质,形状不规则,为多孔状。但在添加蛭石尾砂样品中残留碳质含量少,残留碳质是在缺氧环境中形成的。高温灰渣中有较多的玻璃质小球,为圆球形,内部为空心,石英多已熔蚀成圆球形,残留碳质含量更少。

SEM 下观察到灰渣中大颗粒物基本为松散状堆积,形态极不规则,粒径在 1~ 150  $\mu\text{m}$  之间。石英颗粒较大,表面见壳状断口,轮廓不清晰,个别有热胀裂隙。硫主要以硫酸钙存在,为灰渣中新生物相,因燃烧条件和时间不同,呈各种形态,常见的有菊花状或放射状集合体,粒径约 1  $\mu\text{m}$ ,呈菱面体状小晶体由内向外定向排列而成,菱面体长约 0.25~ 0.6  $\mu\text{m}$ 。有呈桃花状、玫瑰花或喇叭花状集合体,粒径在 1~ 2  $\mu\text{m}$  之间(图 3)。有呈毛发状、纤维状和云雾状集合体。在蛭石尾砂样品中,蛭石解理面上生长有微小的硫酸钙菱面体或板片状晶体及菊花状集合体,蛭石层间生长有雪绒状集合体。

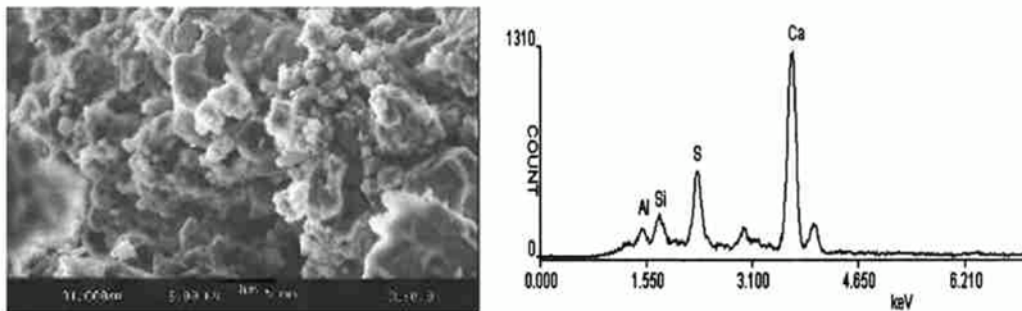


图 3 石膏集合体 SEM 形貌与能谱分析(整个照片区域)

Fig. 3 SEM micrographs of  $\text{CaSO}_4$  aggregations and EDX results (the whole photo zone)

## 4 结论

(1) 化学分析、XRD 分析和 DTA 分析表明,新疆且干布拉克蛭石尾砂是由金云母、蛭石以及蛭石尾砂化金云母组成的混合物。高温膨胀实验表明,蛭石尾砂的膨胀倍数因粒度的增大、时间的延长而提高,较为理想的膨胀温度条件为 950~ 1 050 °C,用于固硫实验理想粒度为 80~ 100 目。

(2) 对固硫灰渣进行的 XRD 分析、光学显微镜与 SEM 微形貌观察及化学成分能谱分析结果表明,灰

渣中主要物相为石英、石膏、玻璃体和铁质氧化物。石膏的含量、形态与燃煤种类、燃烧温度、燃烧时间和固硫添加剂种类及数量等因素有关。

(3) 蛭石尾砂具有较好的固硫效果,其固硫活性因燃烧温度而异,在950℃和1050℃时,膨胀性能好、活性强。固硫作用机理主要是高温下其膨胀性能在型煤内部形成疏松结构,以便于空气流通,所产生的氧化气氛能抑制固硫产物硫酸钙的分解。

(4) 蛭石尾砂在型煤燃烧过程中膨胀产生的疏松结构,不仅能提高燃煤固硫效率,还能为煤中碳质成分的充分燃烧创造条件,减少煤炭因不完全燃烧形成的碳质飞灰,减少烟尘污染。

#### 参考文献:

- [1] 刘随芹,陈怀珍,崔凤海,等. 燃煤高温固硫技术的现状及进展[J]. 中国煤炭, 1999, 25(9): 14~ 16.
- [2] 国家环境保护局科技标准司. 中小型燃煤锅炉烟气除尘脱硫实用技术指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [3] 曹智,钟宏. 型煤用添加剂研究的新进展[J]. 燃料与化工, 1999, 30(6): 269~ 271.
- [4] 李金洪,鲁安怀,高永华. 民用燃煤烟尘特征及环境矿物材料固硫剂开发[J]. 地学前缘, 2001, 8(2): 315~ 320.
- [5] 鲁安怀,李金洪. 一种型煤固硫除尘助燃添加剂[P]. 中国专利: CN 1104436. 5A, 2001.
- [6] 鲁安怀. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 245~ 251.
- [7] 鲁安怀,卢晓英,任子平,等. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(2): 473~ 483.
- [8] 鲁安怀. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 292~ 299.
- [9] 肖佩林,李书年. 铁硅系添加剂对型煤燃烧时硫行为的影响[J]. 环境科学学报, 1996, 16(1): 97~ 101.
- [10] 张良,成思危,严瑞. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对型煤固硫作用的机理探讨[J]. 环境科学, 1997, 18(1): 65~ 67.
- [11] Garcia\_Calzada M, Marban G, Fuertes B. Decomposition of CaS particles at ambient conditions[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 1661~ 1674.
- [12] Ibarra J V, Palacios J M, de Andres A M. Analysis of coal and char ashes and their ability for sulphur retention[J]. Fuel, 1989, 68(8): 861~ 867.
- [13] 黄信仪,李志江,张绪. 人工钙基脱硫剂活性和温度特性的研究[J]. 环境科学, 1992, 13(6): 11~ 15.
- [14] 李星,杨艳玲,李磊. 石灰石脱硫反应活性的研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(1): 94~ 96.
- [15] 步学朋,应幼菊,边文,等. 燃煤脱硫添加剂研究及应用前景分析[J]. 洁净煤技术, 1999, 5(2): 31~ 33.
- [16] 刘随芹,刘淑云,王德永,等. 提高燃煤固硫效果的技术途径分析[J]. 洁净煤技术, 2000, 6(3): 21~ 24.
- [17] 许荣旗,曹俊臣. 且干布拉克蛭石尾砂的矿物学研究[J]. 矿物学报, 1993, 13(1): 37~ 45.
- [18] 潘兆鲁,万朴主编. 应用矿物学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993.

## The Application of Vermiculite to the Desulphurization and Dusts Clearing During Coal Combustion

LI Jin\_hong<sup>1</sup>, LU An\_huai<sup>2</sup>, CHEN Cong\_xi<sup>2</sup> and ZHENG Xi\_shen<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083; 2. Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Studies show that some special chemical and physical properties of environmental mineral materials can play an important role in reducing SO<sub>2</sub> and removing dust during the combustion of low rank coal. One of the most important aims of this paper is to study the mineralogical characteristics of vermiculite from vermiculite mill gangue and apply this mineral to the desulphurization and dust clearing additives during coal combustion. The au\_

(下转第 524 页) (to be continued on p. 524)

www.yskw.ac.cn

---

(上接第 519 页)(Continued from p. 519)

thors studied the desulphurization stimulative capacities of vermiculite at different high temperatures. In this new kind of desulphurization additives,  $\text{CaCO}_3$  is the main desulphurization composition, bentonite serves as adhesive, and vermiculite plays the inflation role. The new additive has high desulphurization ratio ranging from 71% to 97%. The desulphurization product - cinder - was investigated and studied by XRD, optic microscope, polariscope microscope, glistening microscope and SEM - EDX. The main compositions are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , glass and oxides, which mainly contain iron. The content and shape of  $\text{CaSO}_4$  are determined by coal types, combustion temperature, desulphurization additives content and types, etc. Desulphurization mechanisms of new additive made mainly of vermiculite are as follows: inflating of vermiculite at high temperature makes the inside of briquette looser, and more  $\text{O}_2$  gas can permeate the outer part of briquette and enter the interior; high concentration of  $\text{O}_2$  play an important role in forming  $\text{CaSO}_4$  and restraining the decomposing of  $\text{CaSO}_4$ .

**Key words:** vermiculite; desulphurization; dusts clearing; briquette; air contaminant treatment