

# 氧化物及复合添加剂对硫酸钙高温稳定性的影响

梅 林, 李金洪, 王建春

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 在硫酸钙高温分解行为的研究基础上, 探讨了氧化物  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合添加剂对硫酸钙分解的影响。结果表明:  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  均有利于固硫, 这分别与反应过程中形成能起包覆作用的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和耐热含硫物相  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3$  有关; 复合添加剂  $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  固硫效果更佳, 当  $\text{CaCO}_3\text{: Al}_2\text{O}_3\text{: CaSO}_4$  摩尔比为 3: 3: 1 时, 固硫作用最理想, 1400 °C 时  $\text{CaSO}_4$  的分解率从 87.5% 降低到 21.2%, 这与形成大量高温耐热物相硫铝酸钙有关。

**关键词:** 氧化物; 复合添加剂; 固硫产物; 硫酸钙; 硫铝酸钙

中图分类号: X701.3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0587-04

## The influence of oxides and compound additives on the stability of $\text{CaSO}_4$ at high temperature

MEI Lin, LI Jin hong and WANG Jian chun

(School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The decomposition behavior of calcium sulfate and the influence of various additives at high temperature were investigated in this paper. The results show that  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  and the compound of  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  can effectively restrain the decomposition of calcium sulfate, attributed mainly to the formation of new products  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . A high sulfur retention rate can be achieved by incorporating compound  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$  into  $\text{CaSO}_4$  at the molar ratio of  $\text{CaCO}_3\text{: Al}_2\text{O}_3\text{: CaSO}_4 = 3: 3: 1$ , and XRD proves that large amounts of sulfoaluminates occur in the slag.

**Key words:** oxide; compound additives; sulfur retention products; calcium sulfate; sulfoaluminate

燃煤固硫是当前我国大气污染治理中人们关注的重点问题之一。采用钙基固硫技术, 投资少, 运行成本低, 仍是现阶段工业燃煤固硫的常用方法。已有研究表明, 传统的钙基固硫产物  $\text{CaSO}_4$  高温下分解是导致固硫率普遍不高的主要原因。为此, 人们不断尝试寻求抑制  $\text{CaSO}_4$  分解或形成更稳定耐热物相的有效途径(林国珍等, 1993; 鲁安怀, 1999; 周俊虎等, 2003)。笔者认为燃煤内部还原气氛是造成  $\text{CaSO}_4$  分解的重要原因之一, 利用高温膨胀矿物改善型煤内部燃烧气氛, 能有效抑制  $\text{CaSO}_4$  的分解, 提高燃煤的固硫率(鲁安怀, 2001; 李金洪等, 2001a, 2001b; Lu *et al.*, 2003)。为进一步提高燃煤固硫效果, 本文开展了利用氧化物添加剂  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  以及  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合添加剂进行抑制硫酸钙分解或形成高温稳定耐热物相的系列实验研究。

## 1 实验方法

实验原料有  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 均为分析纯, 由北京化工厂生产。

$\text{CaSO}_4$  热分解实验在 RZ\_8\_17 型高温热重气氛烧结炉内进行, 结构如图 1 所示。称取 100 mg 的  $\text{CaSO}_4$ , 分别加入 5 mg 的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Si: Fe}$  的摩尔比为 1: 1) 混合物; 称取  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  的混合物, 其中  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  摩尔比分别为 1: 1.5: 1.3、2: 1.1: 3.1、3: 1.2: 3.1。将样品盛于坩埚, 设定实验参数和升温制度。实验所有升温制度相同, 升温速率为 2 °C/min, 气氛为空气。根据升温/控温程序自动记录样品的质量随温度、时间的变化, 计算

收稿日期: 2005-08-16; 修订日期: 2005-09-05

基金项目: 中国地质大学(北京)校内基金资助项目(51900961008)

作者简介: 梅 林(1984-), 男, 汉, 本科生, 材料科学与工程专业, E-mail: meil\_2003@163.com; 联系作者: 李金洪, 电话: 010-82322039, E-mail: jin hong@cugb.edu.cn。

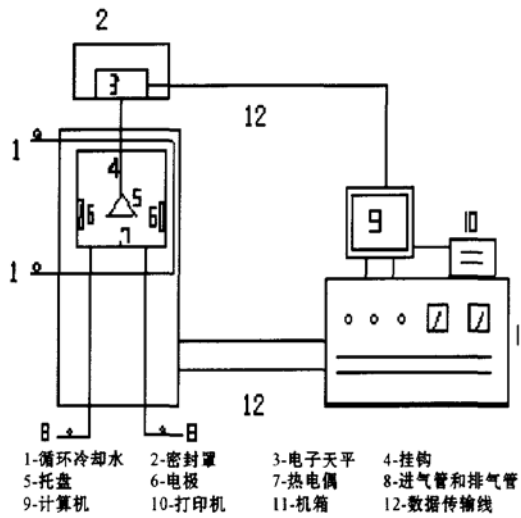
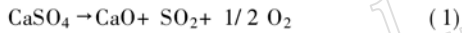


图1 高温热重气氛烧炉结构图

Fig. 1 Structure of the experimental furnace

CaSO<sub>4</sub> 的分解率。

CaSO<sub>4</sub> 的高温分解反应式为:



由于实验气氛为空气,试样质量的减少主要来自 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的逸出,故 CaSO<sub>4</sub> 的分解率可表示为:

$$D = \frac{M_1(m_1 - m_2)}{(M_1 - M_2)m_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中  $m_1$  为试样的初始质量,  $m_2$  为试样在不同温度下的质量,  $m_0$  为 CaSO<sub>4</sub> 的初始质量,  $M_1$  为 CaSO<sub>4</sub> 的分子量,  $M_2$  为 CaO 的分子量。固硫率可表示为:

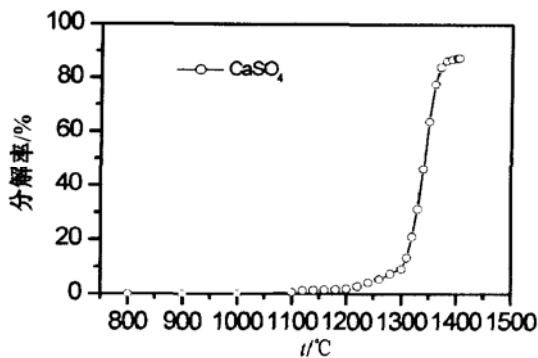
$$F = 1 - D \quad (3)$$

XRD 物相分析的条件:仪器型号 Philips X' Pert, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 铜靶。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对 CaSO<sub>4</sub> 分解的影响

由图 2 可知,在 1 100 °C 以下, CaSO<sub>4</sub> 几乎不分解;在 1 100

图2 CaSO<sub>4</sub> 的分解曲线Fig. 2 Decomposition curves of CaSO<sub>4</sub>

~ 1 300 °C 之间, CaSO<sub>4</sub> 开始分解, 分解率增大较缓慢, 1 300 °C 时 CaSO<sub>4</sub> 的分解率才达到 9.26%; 1 300~ 1 350 °C 之间, 是 CaSO<sub>4</sub> 分解的突变区, 到 1 350 °C 时, CaSO<sub>4</sub> 的分解率高达 87.5%, 说明当温度高于 1 300 °C 时, 钙基固硫产物硫酸钙的热稳定性不高是导致固硫率不高的重要原因。

### 2.2 氧化物对 CaSO<sub>4</sub> 分解的影响

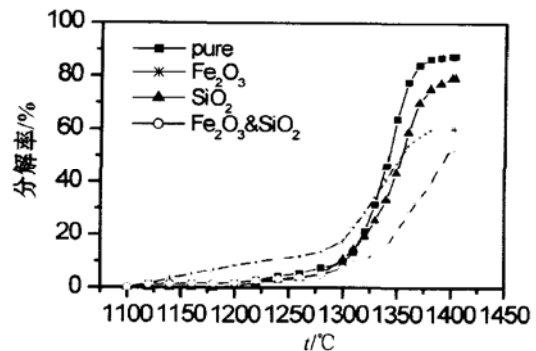
由图 3 可以看出, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 1 150~ 1 325 °C 之间没有起到抑制 CaSO<sub>4</sub> 分解的作用, 直至 1 325 °C 才开始具有抑制效果, 到 1 375 °C 时效果较明显, 使分解率下降了 26.6%, 此时有耐高温物相 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成, XRD 物相分析结果见图 4a。SiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物从 1 200 °C 开始对 CaSO<sub>4</sub> 分解有抑制作用, 1 300 °C 以后效果才更为显著, 在 1 400 °C 时, SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物能将 CaSO<sub>4</sub> 的分解率从 87.5% 下降到 55.5%。这是因为在 1 200 °C 时 SiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的复合物与 CaSO<sub>4</sub> 开始形成 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 等硅酸盐物相, 随着温度升高, 这些物相含量增加 (图 4b)。Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 在高温下呈半熔融玻璃态物质, 能将新生成的 CaSO<sub>4</sub> 包裹起来, 从而减缓它的分解 (杨天华等, 2003), 同时形成一些 3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub> (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S), 估计为坩埚中部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 参与反应所致。

ZnO 抑制 CaSO<sub>4</sub> 分解的效果较好, 在 1 100~ 1 300 °C 之间, 能将 CaSO<sub>4</sub> 的分解率抑制在 4.9% 以内, 1 400 °C 时 CaSO<sub>4</sub> 的分解率降低了 29%, 如图 5。这其中有 ZnO 本身的固硫作用, 但主要是 CaSO<sub>4</sub> 与 ZnSO<sub>4</sub> 生成共晶体增强了 CaSO<sub>4</sub> 的高温稳定性 (武增华等, 2000)。

### 2.3 CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物对 CaSO<sub>4</sub> 分解的影响

由图 6 可见, 不同比例的混合物对 CaSO<sub>4</sub> 的分解影响有很大差异, 当 CaCO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 的摩尔比例为 3: 3: 1 时, 大大降低了其在 1 300 °C 以上的分解率, 即使在 1 400 °C, CaSO<sub>4</sub> 的分解率仅为 21.2%。XRD 结果表明 CaSO<sub>4</sub> 转化为硫铝酸钙物相而稳定存在, 根据 CaSO<sub>4</sub> 分解率计算公式可知有 78.8% 的 CaSO<sub>4</sub> 转化为硫铝酸钙 (图 7)。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对含量对 CaSO<sub>4</sub> 的分解亦有较大影响。CaCO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 的摩尔比为 3: 2: 1 和 1: 1.5: 1 时均不

图3 添加剂对 CaSO<sub>4</sub> 分解率的影响Fig. 3 Effects of additives on CaSO<sub>4</sub> decomposition rate

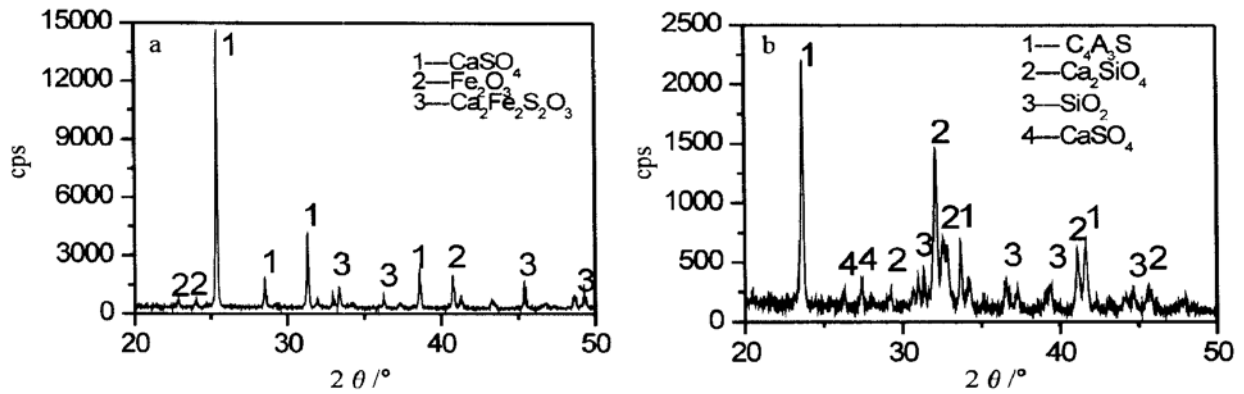


图 4 高温固硫产物的 XRD 图

Fig. 4 XRD diagrams of products

a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> 体系于 1 375 °C 煅烧产物; b-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> 体系于 1 400 °C 煅烧产物

a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> calcined at 1 375 °C; b-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> calcined at 1 400 °C

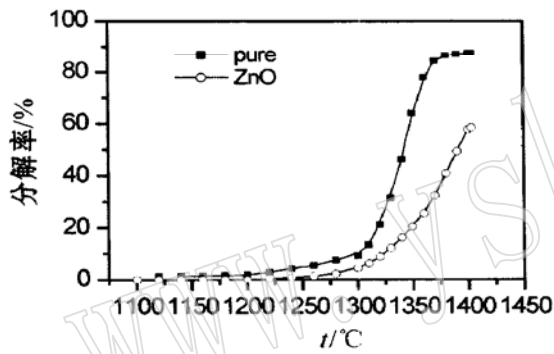


图 5 ZnO 对 CaSO<sub>4</sub> 分解率的影响

Fig. 5 Effects of ZnO on CaSO<sub>4</sub> decomposition rate

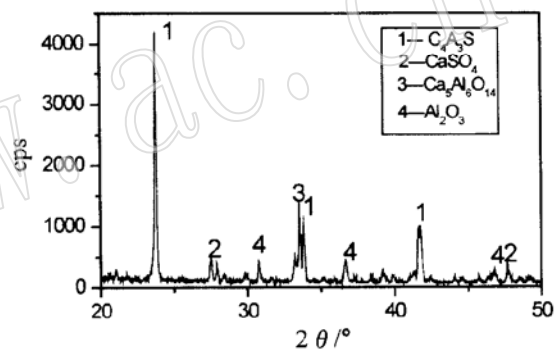


图 7 CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> 摩尔比 3: 3: 1 的混合产物 XRD 图

Fig. 7 XRD diagrams of 3: 3: 1 slag

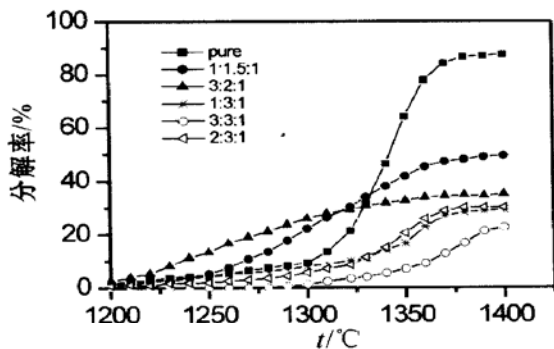


图 6 不同配比对 CaSO<sub>4</sub> 分解率的影响

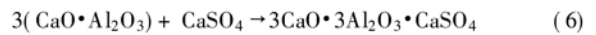
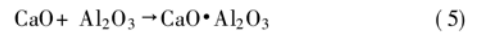
Fig. 6 Effects of different ratios on CaSO<sub>4</sub> decomposition rate

利于 1 325 °C 以下时固硫, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaCO<sub>3</sub> 的摩尔比大于 1 (三者摩尔之比为 1: 1. 5: 1) 时, CaSO<sub>4</sub> 在 1 325 °C 以上的分解率开始大于配比为 3: 2: 1 的混合物, 说明此时生成的硫铝酸

钙量较少, 所以增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对含量不利于更高温下硫铝酸钙的生成。这与硫铝酸钙的热力学生成条件有关。据文献(郭俊才, 1993), CaSO<sub>4</sub> 在高温下生成 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 的反应为:



而 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 的形成过程为:



因此, 反应过程中首先形成 CA (CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 结合 CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 三元相图(周亚栋, 1994), 当系统中有较多 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将反应生成 CaO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等物相, 这些物相的分解温度在 2 000 °C 以上, 一旦生成, 很难再次分解, 不但影响了 CA 的生成量, 还使活性 CaO 的量减少, 从而降低固硫效果。图 6 中曲线 1: 3: 1 和 2: 3: 1 显示, 改变 CaCO<sub>3</sub> 的量对硫酸钙的分解影响甚微, 但适量增加 CaCO<sub>3</sub> 的量, 可生成更多较高活性的和多孔的疏松结构的 CaO, 有利于 SO<sub>2</sub> 气体扩散和硫化反应, 促使硫铝酸钙的生成。

### 3 结论

(1)  $\text{CaSO}_4$  在  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  以下几乎不分解; 在  $1\ 100\ \sim\ 1\ 300\ ^\circ\text{C}$  之间, 开始缓慢分解;  $1\ 300\ \sim\ 1\ 350\ ^\circ\text{C}$  之间, 是硫酸钙分解的突变区, 到  $1\ 350\ ^\circ\text{C}$  时, 分解率达到  $87.5\%$ 。

(2) 添加剂  $\text{SiO}_2\cdot\text{ZnO}$  和  $\text{SiO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合物均能减少  $\text{CaSO}_4$  的高温分解, 分别与反应过程中形成能起包覆作用的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和耐热含硫物相  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3$  有关; 复合添加剂  $\text{CaCO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  能更好地抑制硫酸钙的分解,  $\text{CaCO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$  摩尔配比为  $3\cdot 3\cdot 1$  时,  $\text{CaSO}_4$  分解率最低,  $1\ 400\ ^\circ\text{C}$  时仅为  $21.2\%$ , 这与形成高温耐热物相硫铝酸钙有关。

### References

- Guo Juncai. 1993. Progress in the Technology of Cement and Concrete [M]. Beijing: China Architecture Material and Building Press, 6(in Chinese).
- Li Jinhong, Lu Anhuai, Chen Congxi, *et al.* 2001a. The Application of vermiculite to the desulphurization and dusts clearing during coal combustion[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 12(4): 517~ 518 (in Chinese with English abstract).
- Li Jinhong, Lu Anhuai and Gao Yonghua. 2001b. The characteristics of local coal dusts and environmental mineralogical materials used for desulfurization[J]. Earth Science Frontiers, 8(2): 315~ 320 (in Chinese with English abstract).
- Lin Guozhen, Xiao Peilin, Wang Qingguang, *et al.* 1993. Study of high temperature phase  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3$  for desulfuration[J]. Environmental Science, 15(3): 15~ 17(in Chinese).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental minerals materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(4): 292~ 300(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai and Li Jinhong. 2001. A kind of additive used for desulphurization, dusts clearing and accelerating combustion [P]. China patent, Patent Number, 01104436. 5.
- Lu A, Zhao D, Li J, *et al.* 2003. Application of vermiculite and lime-

stone to desulphurization and to the removal of dust during briquette combustion [J]. Mineralogical Magazine, 67(6): 1 243~ 1 251.

- Wu Zenghua, Kou Peng, Qiu Xiping, *et al.* 2000. Effects of catalysts on the kinetics of  $\text{CaO}$  desulfurization[J]. Acta Chimica Sinica, 58(11): 1 316~ 1 321(in Chinese with English abstract).
- Yang Tianhua, Zhou Junfu, Cheng Jun, *et al.* 2003. Progress in high temperature phase of sulphoaluminate for desulfuration[J]. Journal of Desulfuration Science and Technology, 9(1): 35(in Chinese with English abstract).
- Zhou Junhu, Yang Tianhua, Cheng Jun, *et al.* 2003. Study of high temperature phase of sulphoaluminate for desulfuration[J]. Journal Of China Coal Society, 28(3): 285~ 289(in Chinese with English abstract).
- Zhou Yadong. 1994. Physical Chemistry of Inorganic Materials[M]. Wuhan University Of Technology Press, 104~ 109(in Chinese).

### 附中文参考文献

- 郭俊才. 1993. 水泥及混凝土技术进展[M]. 北京: 中国建筑材料工业出版社, 6.
- 李金洪, 鲁安怀, 陈从喜, *等.* 2001a. 蛭石尾砂在燃煤固硫除尘中的利用[J]. 岩石矿物学杂志, 12(4): 517~ 518.
- 李金洪, 鲁安怀, 高永华. 2001b. 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, 8(2): 315~ 320.
- 林国珍, 肖佩林, 王庆广, *等.* 1993. 型煤高温固硫终产物  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3$  体系的表征[J]. 环境科学, 15(3): 15~ 17.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用研究[J]. 岩石矿物学杂志, 18(4): 292~ 300.
- 鲁安怀, 李金洪. 2001. 一种固硫除尘助燃添加剂[P]. 中国专利, 专利号: 01104436. 5.
- 武增华, 寇鹏, 邱新平, *等.* 2000. 催化剂对  $\text{CaO}$  固硫反应动力学的影响[J]. 化学学报, 58(11): 1 316~ 1 321.
- 杨天华, 周俊虎, 程军, *等.* 2003. 高温固硫物相硫铝酸盐的研究进展[J]. 燃烧科学与技术, 9(1): 35.
- 周俊虎, 杨天华, 程军, *等.* 2003. 高温稳定物相硫铝酸钙固硫研究[J]. 煤炭学报, 28(3): 285~ 289.
- 周亚栋. 1994. 无机材料物理化学[M]. 武汉理工大学出版社, 104~ 109.