

矿物成分对超细化煤粉燃烧硫转化影响的实验研究

魏砾宏^{1,3}, 姜秀民^{1,2}, 李爱民³

(1. 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240; 3. 沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 沈阳 110034)

摘要: 选用超细化鹤岗、铁法、准噶尔 3 种原煤、脱灰煤(HCl/HF 脱灰), 与分别添加 MgO、CaO、Al₂O₃ 和 Fe₃O₄ 矿物的脱灰煤制成试验样品. 使用 DTG(热重/差热分析仪)对不同样品进行燃烧实验, GC-MS(气相色谱质谱联用仪)分析烟气中 SO₂, 设定气体流量为 50 mL/min, 氧气体积分数为 20%, 升温速率为 20 °C/min, 考察矿物成分对煤粉燃烧时硫转化的影响. 结果发现, 超细化 3 种煤的原煤样品燃烧过程中 SO₂ 的释放曲线均是 3 峰曲线, 脱灰样品在燃烧过程中 SO₂ 的释放曲线是双峰曲线; 不同煤种燃烧过程中 SO₂ 的最大释放量出现的温度不同, 鹤岗煤在 3 个峰值范围内较均匀, 铁法煤在 500 °C 左右 SO₂ 的释放量最大, 而准噶尔煤在 200 °C 左右 SO₂ 的释放量最大; 煤中的矿物成分 MgO、CaO、Al₂O₃ 和 Fe₃O₄ 对煤燃烧时硫转化有一定的固化作用, 固化作用的大小与矿物成分的添加量、种类及煤的品种有关.

关键词: 超细化煤粉; 脱灰煤; 矿物成分; SO₂

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)09-1722-05

Influence of Mineral Matter on Sulfur Conversion in Coal During Combustion

WEI Lihong^{1,3}, JIANG Xiurmin^{1,2}, LI Aimin³

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 3. Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China)

Abstract: Three species micro-pulverized coals(Hegang, Tiefa, Zhungeer coal) were studied, the mineral matters (MgO, CaO, Al₂O₃ and Fe₃O₄) were respectively added to the coals. The combustion of samples were studied to investigate the effect of mineral matter on transformation of sulfur during combustion by the combined of DTG and GC-MS, the flowmeter 50 mL/min, heating rate 20 °C/min, oxygen volume percentage 20%. The SO₂ release curve of primitive micro-pulverized coal appear three peaks during the combustion, but the demineralized sample appear two peaks. The species of coal has effect on temperature of the maximum release rate of SO₂, the release rate of SO₂ of Hegang coal is even in three temperature ranges, Tiefa coal appear maximum value about 500 °C and Zhungeer coal about 200 °C which probably due to the different amount of all kinds of sulfur in primitive coal sample. The mineral matter (MgO, CaO, Al₂O₃ and Fe₃O₄) have sulfur retention and catalyzing effect on SO₂ the combustion of coal. The amount and species of mineral matter and species of coal determine the sulfur retention effect.

Key words: micro-pulverized coal; demineralized coal; mineral matter; SO₂

煤是我国的最主要能源之一, 2004 年全国煤炭产量为 18.6 亿 t, 其中 70% 以上用于直接燃烧. 燃煤产生的 SO₂ 气体造成酸雨等大气污染问题是世界各国亟待解决的主要环境问题之一. 一些学者^[1~7]对燃煤矿物成分的固硫机理进行的研究表明, 煤中一些矿物成分, 尤其是 CaO、MgO 等碱性物质, 能在燃烧过程中产生一定的自身固硫作用; Na、K 等对于 NO、CO₂、H₂O 和 O₂ 与半焦的气化反应有很高的催化活性.

超细化煤粉(0~20 μm)燃烧是 1 种新兴的煤粉高效、清洁燃烧方式, 具有稳燃效果好、燃烧效率高、低 NO_x 污染以及综合经济性高等优点. 姜秀民等^[8]对超细化煤粉的自脱硫特性及加入脱硫剂 CaO 时的脱硫特性进行了燃烧实验研究, 在 Ca/S 为 3 的情况下, 超细化煤粉燃烧生成的 SO₂ 气体总量比其它

较大颗粒的煤粉燃烧生成的 SO₂ 气体的总量小得多, 但机理尚不明确. 因此, 本文采用超细化煤粉, 针对煤中不同的矿物成分, 分别研究其对细化和超细化煤粉在程序升温燃烧过程中含硫气体排放的影响, 探讨超细化煤粉燃烧的自脱硫机理.

1 材料与方法

1.1 样品的选取和制备

实验采用鹤岗(Hegang)、准噶尔(Zhungeer)和铁法(Tiefa)煤 3 种低阶烟煤, 经过碾磨(分为干磨和湿磨), 制成平均粒径小于 35 μm 的细化和超细化

收稿日期: 2005-07-16; 修订日期: 2005-10-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA527051)

作者简介: 魏砾宏(1975~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为超细煤粉清洁高效燃烧理论与技术, E-mail: weicheng982@yahoo.com.cn

煤粉,其中平均粒径在 20 μm 以上试样的采用干式研磨,平均粒径小于 20 μm 的试样通过湿式球磨得到.原煤的煤质分析数据见表 1 2.

1.2 煤样的脱矿物质

表 1 鹤岗煤、准噶尔煤和铁法煤的工业分析与元素分析
Table 1 Ultimate and proximate analysis of testing coal samples

煤种 (烟煤)	代码	元素分析(质量分数, ad) / %					工业分析(质量分数, ad) / %			
		C	H	N	S	O ¹⁾	Ash	VM	FC	M
鹤岗	HG	68.25	4.678	0.826	0.487	3.104	20.85	32.53	44.815	1.805
准噶尔	ZGE	72.54	3.336	1.218	1.016	4.40	13.86	33.33	49.17	3.64
铁法	TF	55.69	3.876	0.754	0.585	10.625	22.65	30.30	41.23	5.82

1) 根据 $C_{ad}+H_{ad}+N_{ad}+O_{ad}+S_{ad}+A_{ad}+M_{ad}=100$ 计算得到

表 2 原煤煤样矿物成分分析结果(质量分数) / %
Table 2 Analysis results of mineral matter in coal samples / %

煤种	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
铁法	0.56	0.38	6.12	1.81
准噶尔	0.094	0.82	10.41	0.61
鹤岗	0.24	1.19	6.22	1.83

采用盐酸-氢氟酸抽取矿物质法对煤样进行深度脱灰,去离子水洗涤至中性且无 Cl^- 检出,110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24h 备用.脱除的矿物质主要有粘土、硅酸盐、碳酸盐等,但酸洗脱除矿物质是相对的,即不可能将半焦中的矿物质完全脱除干净,因此得到的结果具有一定的相对性.

1.3 样品矿物成分的添加

依据原样品中矿物成分的含量,分别向脱灰处理的煤中添加相应含量的矿物成分.添加的方法是称取一定量的煤粉和矿物质按比例混合,将混合物放入烧杯中制成悬溶液,充分搅拌后将其过滤、烘干.采用这种方法能将矿物成分与煤粉充分的混合.

1.4 实验装置和实验条件

采用日本岛津公司的 60-H 型热重差热分析仪进行燃烧实验.实验条件为:氧气浓度 20%,气体流量 50 mL/min(99.999% 氧气和 99.999% 的氦气的混合气体),升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.首先在样品池中加入 8.7mg 煤样,用高纯氦气(99.999%)吹扫 0.5h 以赶走炉体内的空气.再通入混合气体开始燃烧实验.用岛津 QP-5050A 型 GC-MS 分析烟气中含硫气体的释放.

表 3 实验工况
Table 3 Combustion condition of coal

煤种	粒径/ μm	氧气浓度 / %	升温速率 / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	气体流量 / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
鹤岗	35.9	20	20	50
准噶尔	23.3	20	20	50
铁法	19.0	20	20	50

2 结果与讨论

2.1 不同煤种 SO_2 释放特性

图 1 是 3 种煤样燃烧的 TG 曲线,由图 1 可知,3 种煤样的着火温度接近,在 250 $^{\circ}\text{C}$ 左右.图 2 是鹤岗、铁法和准噶尔煤的原煤样品在 20% 氧气浓度下燃烧过程的 SO_2 释放曲线.由图 2 可以看出,3 种原煤样品的释放曲线均是 3 峰曲线.第 1 个峰值出现在 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右,然后 SO_2 的释放量下降,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现第 2 个峰值.对于不同的煤种,第 3 个 SO_2 峰值出现的温度范围也不同,鹤岗煤出现在 650 $^{\circ}\text{C}$,铁法煤出现在 750 $^{\circ}\text{C}$,而准噶尔煤出现在 700 $^{\circ}\text{C}$.一些学者对煤的程序升温氧化研究结果显示^[9, 10],通常情况下脂肪硫最先燃烧,温度在 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右,接着芳香族有机硫开始释放,温度在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右,其次是黄铁矿硫,大约在 460 $^{\circ}\text{C}$ 前后,然后是反应性差的噻吩类有机硫,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上.本试验由于所使用的煤样品是细化和超细化的煤粉及其脱灰样品,以及程序升温速率的不同,因此各形态硫析出的温度范围也与其他研究的结论存在差异.第 1 个析出峰是脂肪硫和芳香族硫在低温下以 CS_2 和 H_2S 形式析出后,再被氧气氧化成 SO_2 ,第 2 个析出峰主要来源于煤

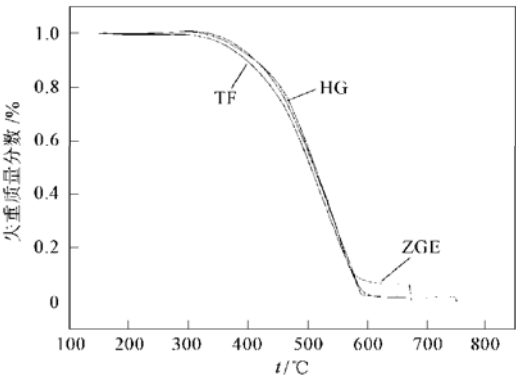


图 1 3 种脱灰煤样燃烧的 TG 曲线
Fig. 1 TG curve of three species demineralized coal combustion process

中的黄铁矿硫和噻吩硫的交叠,而第3个析出峰是硫酸亚铁分解产生的。

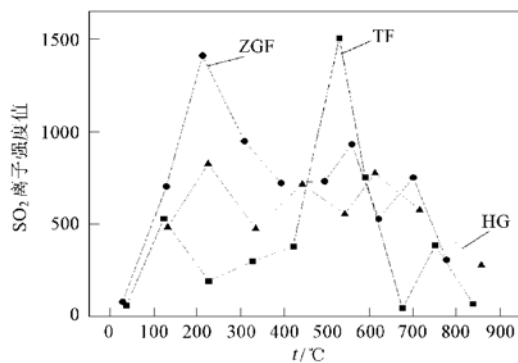


图2 不同煤种的超细煤燃烧过程SO₂释放曲线

Fig. 2 Trend of SO₂ during combustion of different micropulverized coals

由图2可知,3种煤燃烧过程中SO₂的最大释放量出现的温度也有较大差异,鹤岗煤在3个峰值范围内较均匀,铁法煤在500℃左右SO₂的释放量最大,而准噶尔煤在200℃左右SO₂的释放量最大.此结论与文献[11]的SO₂释放曲线是1个双峰曲线结论有一定的差异,其原因可能在于煤母体中各种形态硫含量的不同和粒度的差异.另外在图2中可明显看出准噶尔煤燃烧过程SO₂的释放总量最大,与煤的元素分析相一致。

2.2 脱灰对SO₂释放的影响

由图3~5,3种煤的脱灰样品在燃烧过程中SO₂的释放曲线与原煤的3峰曲线不同,均是双峰曲线,但出现峰值的温度范围不尽相同.铁法和准噶尔脱灰煤样SO₂释放的第1和第2个峰出现的温度范围与原煤相同,与原煤相比失去的是第3个峰,可

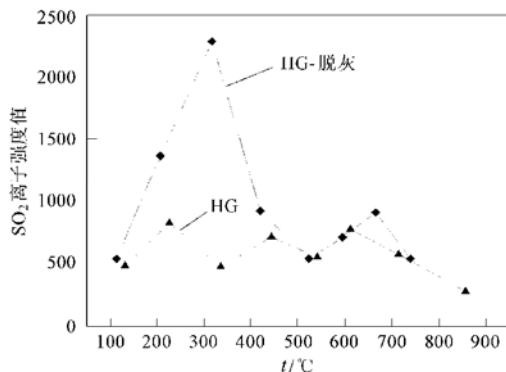
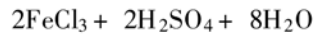
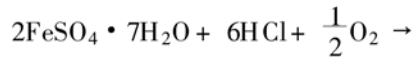
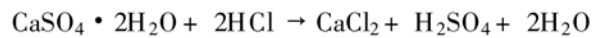


图3 粒径为35.9μm鹤岗原煤和脱灰样品燃烧过程中SO₂释放曲线

Fig. 3 Trend of SO₂ during combustion of HG coal and HG demineralized coal at average diameter 35.9μm

能的原因是硫酸盐硫在HCl/HF脱灰过程中被脱除,反应如下:



鹤岗脱灰样品与铁法和准噶尔煤表现出不同的SO₂释放规律.鹤岗煤第1个峰值出现在100~400℃范围内跨越了原煤的前2个峰值出现的温度范围,第2个峰值出现在600~700℃范围内,基本与原煤的第3个峰的温度范围重合.对此无法用上述方法进行分析,有待进一步研究。

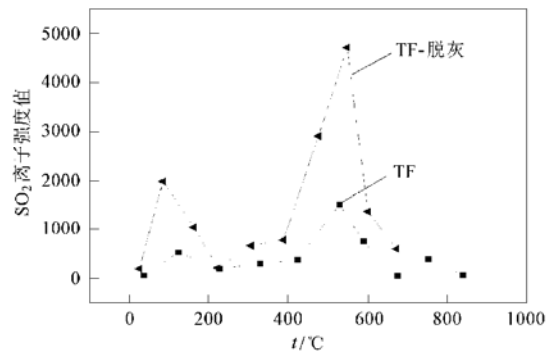


图4 粒径为31.0μm铁法原煤和脱灰样品燃烧过程中SO₂释放曲线

Fig. 4 Trend of SO₂ during combustion of TF coal and TF demineralized coal at average diameter 31.0μm

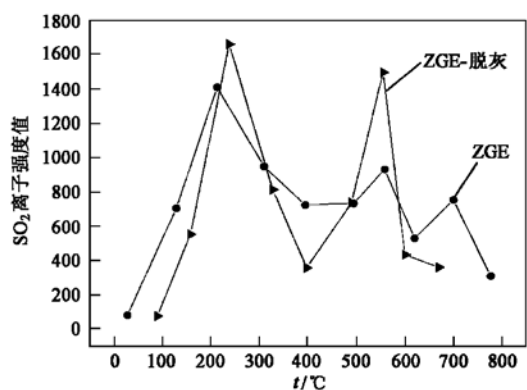


图5 粒径为23.3μm准噶尔原煤和脱灰样品燃烧过程中SO₂释放曲线

Fig. 5 Trend of SO₂ during combustion of ZGE coal and ZGE demineralized coal at average diameter 23.3μm

煤种不同,其脱灰样品在燃烧过程中SO₂的最大释放峰值出现的温度范围也不同.鹤岗煤在100~400℃范围内SO₂的释放量最大,对脱灰鹤岗煤,

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,煤母体中有机硫就会在初期迅速释放出来形成 1 个较大的峰,如图 3 所示.而硫铁矿硫会在更高的温度条件下氧化释放出 SO_2 ,从而形成后 1 个峰值.铁法煤在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 SO_2 的释放量最大,而准噶尔煤在 2 个峰值范围内释放量较接近,造成这种状况的可能原因是原煤中有机硫和无机硫比例的不同.

从图 3、4 可知,鹤岗和铁法煤的脱灰样品燃烧过程中 SO_2 的释放量均大于原煤的释放量,其原因主要在于对原煤进行脱灰处理后,原煤中一些固硫的矿物质被去除,造成脱灰样品燃烧过程中 SO_2 的释放量大大提高.而对于准噶尔煤,脱灰处理没有对 SO_2 的释放产生明显影响,见图 5.准噶尔原煤具有固硫作用的矿物成分(如 CaO 、 MgO 和 Fe_3O_4) 的量相对较少,见表 2,脱灰处理去除的这些矿物成分不足以对 SO_2 的释放产生较大影响.

2.3 矿物成分对 SO_2 释放的影响

添加了 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_3O_4 矿物成分的鹤岗、铁法和准噶尔脱灰煤燃烧过程中 SO_2 的释放曲线(如图 6~8).对于不同煤种的脱灰样品,以上 4 种矿物成分对控制其燃烧过程 SO_2 排放起到的作用也不同.

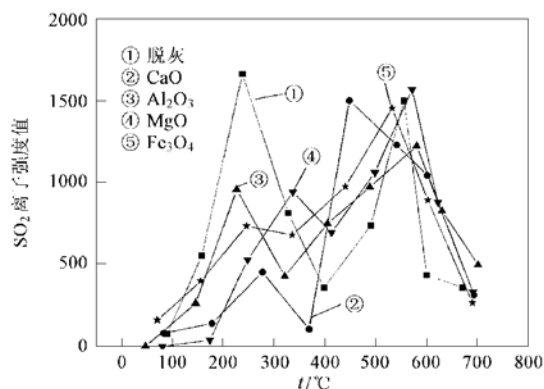
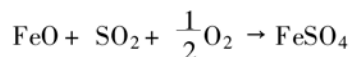
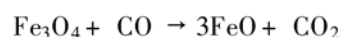
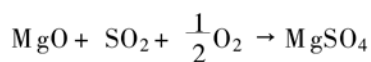
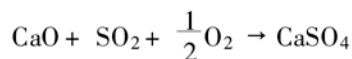


图 6 添加不同矿物成分的准噶尔煤燃烧过程中 SO_2 的释放

Fig. 6 SO_2 release curve of ZGR coal appended different mineral matter

由图 6~8 可知, CaO 、 MgO 和 Fe_3O_4 均有一定的固硫作用,减少燃烧煤粉 SO_2 的排放量,反应如下:



其中, CaO 有较强的固硫作用,反应生成的 CaSO_4 很稳定,在高温的情况下也不容易分解.

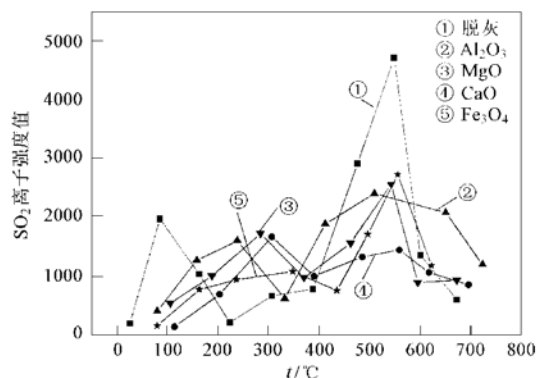


图 7 添加不同矿物成分的铁法煤燃烧过程中 SO_2 的释放

Fig. 7 SO_2 release curve of ZGR coal appended different mineral matter

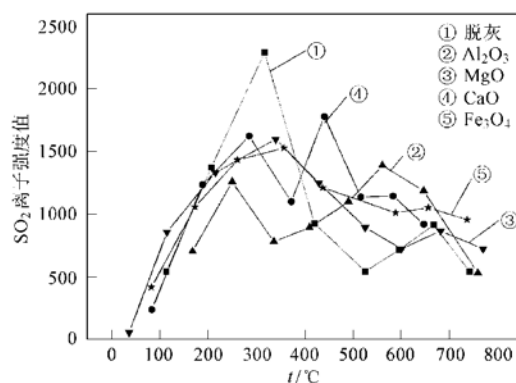


图 8 添加不同矿物成分的鹤岗煤燃烧过程中 SO_2 的释放

Fig. 8 SO_2 release curve of HG coal appended different mineral matter

许多研究表明, Al_2O_3 对 SO_2 氧化具有一定的催化作用.但在本实验中, Al_2O_3 表现出与其他几种矿物相同的表观性质.笔者认为, Al_2O_3 对硫的转化除具有催化性质,也表现出一定的固硫性质.

MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 这 4 种矿物成分对不同煤种所表现出来的不同作用,笔者不能对其作出明确解释.因为煤的燃烧是复杂的化学反应,影响固硫的因素也相当多,如煤粉的粒径、升温速率、氧气浓度、矿物质的添加比例等都会对试验结果产生影响.因此,这方面内容还有待进一步深入研究.

3 结论

(1) 细化和超细化 3 种原煤在燃烧过程中 SO_2 的释放曲线是 3 峰曲线, 而脱灰样品 SO_2 的释放曲线是双峰曲线, 并且出现峰值的温度范围不尽相同. 鹤岗原煤在 3 个峰值范围内较均匀, 铁法煤在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 SO_2 的释放量最大, 而准噶尔煤在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 SO_2 的释放量最大, 各峰值的大小由煤母体中各形态硫含量的不同决定.

(2) 脱灰处理后煤样燃烧 SO_2 的释放量均大于原煤样品, 说明原煤中所含矿物成分对煤燃烧起到自固硫作用. 煤中 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_3O_4 对燃煤产生的 SO_2 有固硫作用, 固硫作用的大小与矿物成分的添加量、种类, 及煤的种类有关.

参考文献:

- [1] Kozłowska M, Wachowska H, Yperman J. Reductive and non-reductive methylation of high-sulphur coals studied by atmospheric pressure-temperature programmed reduction technique[J]. *Fuel*, 2003, **82**: 1041~ 1047.
- [2] Katsuyasu Sugawara, Keiko Abe, Takuo Sugawara, *et al.* Dynamic behaviour of sulfur forms in rapid pyrolysis of coals with alkali treatment[J]. *Fuel*, 1995, **74**(12): 1823~ 1829.
- [3] Kozłowska M, Wachowska H, Yperman J. Transformations of sulphur compounds in high-sulphur coals during reduction in the potassium/liquid ammonia system[J]. *Fuel*, 2003, **82**: 1149~ 1153.
- [4] 赵宗彬, 李保庆. 煤半焦负载钠催化还原 NO 的研究[J]. *环境工程*, 2001, **19**(2): 29~ 32.
- [5] Hui Chang, Baoqing Li, Wen Li, *et al.* The influence of mineral matters in coal on NO-char reaction in the presence of SO_2 [J]. *Fuel*, 2004, **83**: 679~ 683.
- [6] Yasuo Ohtsuka, Chunbao Xu, Dapeng Kong, *et al.* Decomposition of ammonia with iron and calcium catalysts supported on coal chars[J]. *Fuel*, 2004, **83**: 685~ 692.
- [7] Nimmo W, Patsias A A, Hampartsoumian E, *et al.* Simultaneous reduction of NO_x and SO_2 emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate[J]. *Fuel*, 2004, **83**: 149~ 155.
- [8] 姜秀民, 刘辉, 李巨斌, 等. 超细化煤粉燃烧硫释放的特性[J]. *环境科学*, 2002, **23**(2): 126~ 128.
- [9] Miura K, Mae K, Shimada M, *et al.* Analysis of Formation Rates of Sulfur-containing Gases During the Pyrolysis of Various Coals[J]. *Energy and Fuels*, 2001, **15**: 629~ 636.
- [10] 管仁贵, 李文, 陈皓侃, 等. 煤燃烧时形态硫的析出及钙基添加剂的作用[J]. *化工学报*, 2003, **54**(6): 813~ 818.
- [11] 刘银河, 车得福, 徐通模. 矿物质对 SO_2 释放的影响及钙的固硫机理[J]. *西安交通大学学报*, 2005, **39**(1): 96~ 99.