

Fe₂O₃ 对型煤固硫影响的研究

张良俊 成思危

许民才

(中国化工经济技术发展中心, 北京 100723) (合肥工业大学化工系)

国外应用型煤燃烧后烟尘排放量减少80%, SO₂ 排放量可减少87%, 节煤20%—30%, 而我国的型煤一般是将粉煤碾碎后, 加固硫剂, 粘结剂, 压挤等加工工艺成为有一定强度和形状的煤块。燃烧后, 一般烟尘可减少50%, SO₂ 排放量可减少50%, 节煤15%—17%。本研究选用Fe₂O₃ 作固硫助剂, 价格低廉、原料易得, 对固硫率的提高有着较大的促进作用。

1 固硫率与 Fe₂O₃ 用量之间的关系

本实验用CaO作固硫剂。以30目以下1kg干煤粉为基准, 按其重量百分比为0‰、2‰、4‰、6‰、8‰、10‰的比例将Fe₂O₃ 分别加入煤粉中, 选择氧化钙与硫的摩尔比为2, 用纸浆废液作粘结剂, 制成一定形状的煤块, 晒干后, 置于民用煤炉中, 燃烧成灰。固硫率按下式计算:

固硫率 =

$$\frac{\text{灰渣中硫含量} \% \times \text{灰渣总重量}}{\text{型煤中硫含量} \% \times \text{型煤总重量}} \times 100\%$$

以电石渣、石灰、生石灰为固硫剂, 以纯Fe₂O₃、马鞍山铁矿、硫铁矿焙烧后的矿渣为固硫助剂。获得固硫率与Fe₂O₃ 的关系数据见表1—4。

表1 纯Fe₂O₃ 为固硫助剂的固硫率¹⁾

Fe ₂ O ₃ 含量 /%	煤含硫量/%		煤球重 /g	煤灰重 /g	固硫率 /%
	燃烧前	燃烧后			
0	0.6816	1.8060	7.3	2.2	79.85
2	0.8088	2.1314	10.1	3.2	83.49
4	0.6855	1.8690	19.0	6.0	86.1
6	0.7129	1.9790	10.8	3.4	87.39
8	0.5616	1.4717	5.7	1.9	87.35
10	0.5478	1.3759	8.9	3.0	84.66

1) 电石渣为固硫剂

从表1—4可见, 纯Fe₂O₃、马鞍山矿、硫铁矿焙烧后的矿渣对固硫均有一定的促进作用, 比起未加入固硫助剂时, 固硫率约增加8%左右。另外, 加入的量以纯Fe₂O₃ 计, 用量约在5‰—8‰之间为较佳。

表2 纯Fe₂O₃ 为固硫助剂的固硫率¹⁾

Fe ₂ O ₃ 含量 /%	煤含硫量/%		煤球重 /g	煤灰重 /g	固硫率 /%
	燃烧前	燃烧后			
0	1.1588	2.8257	10.6	3.5	80.50
2	1.3164	3.3772	8.1	2.8	82.57
4	0.7228	2.0344	9.7	2.9	84.15
6	0.9195	2.4275	10.4	3.35	85.04
8	0.5001	1.3837	8.2	2.5	84.39
10	0.6002	1.5837	4.59	2.1	82.89

1) 石灰为固硫剂

表3 以马鞍山铁矿为固硫助剂的固硫率¹⁾

Fe ₂ O ₃ 含量 /%	煤含硫量/%		煤球重 /g	煤灰重 /g	固硫率 /%
	燃烧前	燃烧后			
0	1.2039	2.8229	10.6	3.5	77.42
2	0.8761	2.0204	6.0	2.2	84.56
4	0.5926	1.4945	6.5	2.2	85.36
6	0.7821	1.9529	5.7	2.0	87.61
8	0.6702	1.7313	6.2	2.1	87.50
10	0.6208	1.6431	7.2	2.39	87.86

1) 生石灰作固硫剂

表4 以硫铁矿焙烧后的矿渣为固硫助剂的固硫率¹⁾

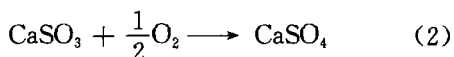
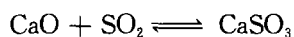
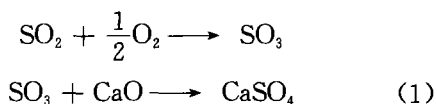
Fe ₂ O ₃ 含量 /%	煤含硫量/%		煤球重 /g	煤灰重 /g	固硫率 /%
	燃烧前	燃烧后			
0	1.2039	2.8229	10.6	3.5	77.42
2	0.7458	1.8169	6.2	2.05	80.55
4	0.7416	1.9351	7.9	2.55	84.23
6	0.7274	1.8515	7.2	2.4	84.85
8	0.7205	1.7884	6.1	2.05	83.42
10	0.6490	1.6115	6.7	2.25	83.39

1) 生石灰为固硫剂

收稿日期: 1996-04-12

2 CaSO_4 的分解和 Fe_2O_3 用量之间的关系

煤中硫以 CaSO_4 的形式固定在灰渣中, CaSO_4 的生成有以下 2 种可能的途径:



加固硫助剂 Fe_2O_3 以后, CaSO_4 的性质如何的变化会直接影响到固硫率的高低. 为此研究了 CaSO_4 的分解在不同 Fe_2O_3 含量时与温度变化的关系.

以 1 kg 干燥粉重为基准, 按重量百分比 0%、2%、4%、6%、8%、10% 把 Fe_2O_3 加入 CaSO_4 试剂中, 充分混合后, 放入管式电炉, 分别在 800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃ 下恒温 1 h, 同时通入一定量的空气. 到达规定时间后取出, 倒入干净的烧杯中, 加 50 ml 2 mol/L 的 HCl 溶液, 加热至全部溶解, 加 NaOH 溶液到 pH=7 左右, 此时 Fe^{3+} 全部成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 过滤, 分离. 将母液倒入 500 ml 容量瓶中, 加蒸馏水至标度, 将 SO_4^{2-} 生成 BaSO_4 沉淀, 用重量法求取 SO_4^{2-} 含量, 用 EDTA 方法测出总 Ca 含量, 则可求出 CaSO_4 分解率. 为讨论方便, 将 CaSO_4 的分解率转换成 CaSO_4 的未分解部分除以总量的形式. 并称之为未分解率. 计算式如下:

$$W_1 = \frac{\text{BaSO}_4 \text{ 重量}}{233.4} \times 10 \times 136.1376$$

(取 50 ml 进行分析)

$$W_2 = \frac{V_{\text{EDTA}} \times \text{EDTA 标准溶液浓度}}{25 \times 1000} \times$$

$$500 \times 136.1376 \quad (\text{取 } 25 \text{ ml 进行分析})$$

则: CaSO_4 未分解率 = $W_1/W_2 \times 100\%$

式中, W_1 : 重量法测得 CaSO_4 重(g);

W_2 : 滴定法测得 CaSO_4 重(g).

实验数据见图 1.

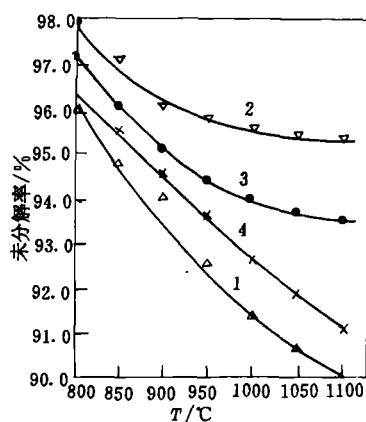


图 1 温度与分解率关系

1—4 分别为 Fe_2O_3 含量 0%、4%、6%、8%

从图 1 可见, 无论是对纯净的 CaSO_4 或是加了 Fe_2O_3 的 CaSO_4 混合物, 随着温度的升高, 分解率总是增大的, 即图 1 中曲线都是下降的. 当加入了 Fe_2O_3 后, CaSO_4 的分解比不加 Fe_2O_3 时要少. 曲线 2、3、4 都位于曲线 1 的上面, 说明 Fe_2O_3 对 CaSO_4 的分解起着阻止作用, 即对煤中硫固定于灰渣中是有益的. 曲线的不同位置还说明, 并不是 Fe_2O_3 含量越多越好, 曲线 3 在 2 的下面, 4 又在 3 的下面, 说明针对 CaSO_4 的分解, Fe_2O_3 用量有一个最佳值, 多于或少于这一数值, 对硫以 CaSO_4 形式固定都是不利的. 对本组实验, 这个值为 4%.

参 考 文 献

- 1 Martin J et al.. Fuel, 1987, 66(1): 28
- 2 Paolo Ciambelli et al.. Fuel, 1985, 64(7): 32
- 3 黄钟成. 大气环境和酸雨, 1982, (2): 2