

# 型煤燃烧固硫中的温度效应\*

林国珍 吕欣 肖佩林

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要** 以氧化钙作为固硫剂的型煤中适当加入 Fe、Si 添加剂组分, 燃烧生成新的固硫体系后进行 2 种不同温度条件下的进样实验. ①型煤样品分成 6 份, 进行逐渐升温实验, 分别加热到 1170 - 1220 , 温度间隔 10 , 恒温 1/4h; ②型煤样品分成 7 份, 进行先升温后进样实验, 将加热炉分别升温至要求温度 1000 - 1300 后进样, 温度间隔 50 , 恒温 1/2h. 实验表明: 在 Fe、Si 体系的型煤燃烧过程中, 当进样温度条件不同, 即当型煤直接进入高温炉燃烧时其固硫率比逐渐升温燃烧明显提高, 在 1300 时实验②固硫率为 77%, 实验①已降到 30% 以下. 对所生成的燃烧产物采用 X 射线粉末衍射法与 X 射线荧光光谱法进行分析与表征, 讨论温度对固硫率的影响, 以阐明高温条件下的固硫效果及其固硫作用机理.

**关键词** 型煤, 固硫, X 射线粉末衍射, X 射线荧光光谱分析.

## The Effect of Temperature on Efficiency of Sulfur Capture During Coal Briquette Combustion

Lin Guozhen Lu Xin Xiao Peilin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

**Abstract** In this paper, the effect of temperature on efficiency of sulfur capture was studied for coal briquette with an additive(Fe, Si) at high temperature combustion. The results showed that the coal briquette of Fe-Si system in process of combustion at different sampling conditions, the rate of sulfur capture is obvious difference. During the coal briquette entered into the furnace directly at 1300 , the rate of sulfur capture reached up to 77%. Characterization of the slags left after combustion has been carried out by using X-ray powder diffraction method and X-ray fluorescent spectrometry. No other crystalline sulfur-containing species besides CaSO<sub>4</sub> and CaS were found. A vitreous iron oxides and small amounts of silicate were identified on the surface of sulfur-containing grains by means of other method. This might explain the diffusion barrier mechanism of sulfur fixation during coal briquette combustion at high temperature.

**Keywords** coal briquette, sulfur capture, X-ray powder diffraction method, X-ray fluorescent spectrometry.

在型煤燃烧过程中影响固硫效率的因素很多, 如固硫剂与固硫添加剂的种类, 添加剂配比、成型压力、燃烧温度、煤及固硫剂的粒度等<sup>[1-3]</sup>. 其中温度问题始终是对固硫效果有显著影响的重要因素之一. 为研究型煤燃烧固硫效率, 用微量 Fe-Si 氧化物作为固硫促进剂加入到型煤钙碱吸收剂中, 燃烧生成新的固硫体系后进行 2 种不同温度条件的进样实验, 证明在该体系的型煤燃烧过程中, 当其进样温度条

件不同即当型煤直接进入高温炉燃烧时, 其固硫率比逐渐升温燃烧明显提高. 本研究采用 X 射线粉末衍射法与 X 射线荧光光谱法对 2 组不同温度条件下所生成的燃烧产物进行分析与表征, 讨论温度对固硫率的影响, 以阐明高温条

\* 国家自然科学基金资助项目(Project of Supported by National Natural Science Foundation of China) 批准号: 59676027

林国珍: 女, 58 岁, 副研究员

收稿日期: 1997-05-28

件下的固硫效果及其固硫率作用机理.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料试剂

高硫煤: 四川重庆无烟煤. 煤质分析: C<sup>f</sup> 67.49%, A<sup>f</sup> 21.38%, V<sup>f</sup> 9.61%, S<sup>f</sup> 2.05%, H<sup>f</sup> 2.77%, N<sup>f</sup> 1.19%. 钙、铁、硅等氧化物均为化学纯试剂, 北京化工厂生产.

#### 1.2 样品的制备

在定量称取的已烘干的煤粉中按钙硫比为2加入固硫剂氧化钙及适量添加剂氧化铁、SiO<sub>2</sub>, 充分混匀后在 200kg/cm<sup>2</sup> 压力下制成型煤, 经破碎后分成若干等份, 分别将其盛入瓷舟置于管式电炉中, 在不同温度条件下进行燃烧, 打开温度控制系统, SO<sub>2</sub> 分析仪及记录仪, 空气流量约 5L/min, 实验装置如图 1 所示.

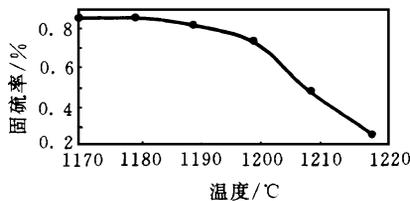


图 2 温度对固硫率的影响

(逐渐升温至要求温度恒温 1/4h)

前再继续升温至下一个实验温度直至 1300 . 固硫率计算结果如图 3 所示. 从图 3 可见, 在实验 2 条件下所得到的固硫率比实验 1 条件下的固硫率高, 且总体趋势是随着温度的升高固硫率逐渐下降, 但在 1300 时仍可达到 77% 的固硫效果.

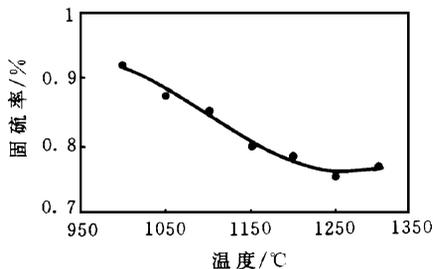


图 3 温度对固硫率的影响

(先升温至要求温度再进样恒温 1/2h)

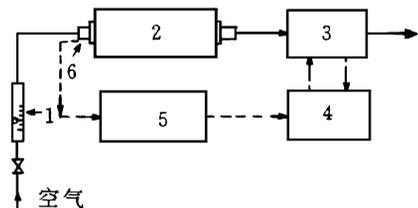


图 1 实验装置

- 1. 转子流量计 2. 管式加热炉 3. SO<sub>2</sub> 分析仪
- 4. 记录仪 5. 可控硅温度控制器 6. 热电偶

#### 1.3 温度对固硫效率的影响

同时进行了 2 组不同温度条件下的进样实验.

实验 1 将型煤样品经破碎后分成 6 份, 在管式电炉中分别加热到 1170 - 1220 , 温度间隔 10 , 恒温 1/4h, 根据型煤中的 S 含量与燃烧过程中 SO<sub>2</sub> 释放浓度计算固硫率. 固硫率计算结果如图 2 所示, 从图 2 中可见当温度低于 1200 时, 其固硫效果明显, 当温度超过 1200 后固硫率迅速下降, 至 1220 时固硫率已下降到 30% .

实验 2 型煤样品经破碎分成 7 份, 进样前将实验用管式加热炉缓慢升温至要求的温度 (从 1000 至 1300 , 温度间隔 50 ), 将煤样推入炉中, 恒温 30min 后提取炉渣, 重新进样

#### 1.4 分析与表征

在进行上述的温度对型煤固硫率影响实验后, 采用 X-射线荧光光谱法(XRFA)与 X-射线粉末衍射法(XRPD)对 2 种不同温度条件下所生成的燃烧产物——炉渣进行分析与表征, 其结果分别列于表 1, 表 2 及图 4.

表 1 炉渣中硫的 XRFA 测定结果

温度/°C	1170	1180	1190	1200	1210	1220
S 含量 <sup>1)</sup> /%	5.25	5.25	5.06	4.51	2.99	1.83
固硫率 <sup>2)</sup> /%	86	86	83	74	49	30

1) 实验 1 测定结果 2) 按型煤中的灰份量 29.93%与硫含量 1.83% 计算

表 2 炉渣中硫的 XRFA 测定结果

温度/°C	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
S 含量 <sup>1)</sup> /%	5.67	5.31	5.19	4.88	4.76	4.58	4.70
固硫率 <sup>2)</sup> /%	93	87	85	80	78	75	77

1) 实验 2 测定结果 2) 按型煤中的灰份量 29.93%与硫含量 1.83% 计算

## 2 结果与讨论

表 1、表 2 结果显示,对 2 种不同温度体系的炉渣进行固硫率计算,实验 2 条件下的型煤其高温燃烧后的固硫率明显高于实验 1 条件下的结果,前者在 1300 °C 时炉渣表面呈熔融状残留有少量 C 粒子,其固硫率可达 77%,而后者此时则已降到 30% 以下。

图 4 是 2 个经 1200 °C 高温燃烧后的型煤炉渣样品 XRPD 谱图,可以看出,在这 2 个型煤炉渣样品中,除  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CaS}$  之外未见其它固硫物相存在,图 4(a) 谱图显示出炉渣中主要含硫物相是  $\text{CaSO}_4$ ,而在图 4(b) 中则主要为  $\text{CaS}$ 。另外在其谱图中  $2\theta$  角位于 43 至 45 之间出现具有一定宽度的低强度弥散峰,表明有无定型玻璃态存在,而用穆斯堡尔谱法对该炉渣进行分析,结果显示其谱图中有典型的无定型

玻璃态铁氧化物谱峰<sup>[4]</sup>,且炉渣样品在 1200 °C 已开始出现明显的表面熔融现象,说明本研究所采用的固硫体系与煤混合制成的型煤,在高温炉中由于冷煤直接进入高温炉燃烧而迅速产生耐热的以玻璃态铁氧化物为主的无定形相及其它少量硅酸盐相<sup>[5]</sup>,使炉渣样品呈表面熔融状态而将硫分包裹住,抑制了含硫物相的分解,使其分解温度升高从而有效地提高固硫率,阐明了该体系的型煤在高温条件下的固硫效果及其固硫作用机理。

## 3 结论

通过对 2 组实验条件下的 Fe、Si 体系的型煤燃烧产物的分析与表征,指出在该体系的型煤燃烧过程中当其进样燃烧条件不同时则固硫率有显著差异,当型煤直接进入高温炉燃烧时,因其迅速形成耐热的以玻璃态铁氧化物为主的无定形相及其它少量硅酸盐相,使炉渣表面熔融而将硫分包裹,抑制含硫物相分解以提高固硫率,该体系型煤用于高温炉燃烧其固硫效果明显。

## 参 考 文 献

- 1 Markuszewski R et al. (Ed.). Processing and Utilization of High-Sulfur Coals. Elsevier Amsterdam, 1990: 653- 662
- 2 傅勇,林国珍,庄亚辉. 型煤燃烧固硫时耐热物相的形成. 环境化学, 1993, 12(4): 309
- 3 林国珍,肖佩林,王庆广. 型煤高温固硫终产物 Ca-Fe-S-Si-O 体系的表征. 环境科学, 1994, 15(3): 15
- 4 吕欣,林国珍,庄亚辉. On the Mechanism of Sulfur Capture During Coal Briquette Combustion. Proceedings of the Asia-Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technology. Singapore: 1996: 272
- 5 肖佩林,李书年. 铁硅系添加剂对型煤燃烧时硫行为的影响. 环境科学学报, 1996, 16(1): 97

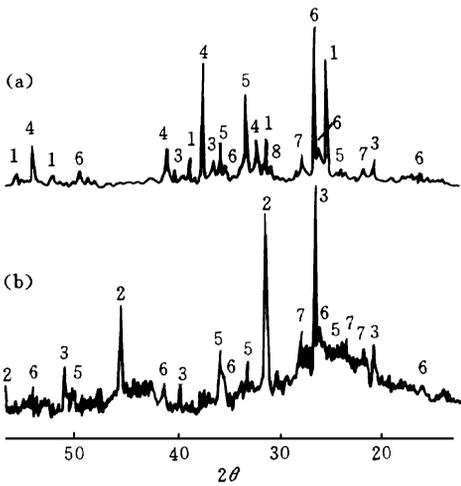


图 4 2 个典型炉渣样品的 XRPD 谱图

(a) 实验 1 条件下的样品 (b) 实验 2 条件下的样品

1.  $\text{CaSO}_4$  2.  $\text{CaS}$  3.  $\text{SiO}_2$  4.  $\text{CaO}$

5.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6.  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  7. 长石