

含铁物质对燃煤污染特性的影响

刘艳华¹, 车得福^{1, 2}, 惠世恩¹, 徐通模¹ (1. 西安交通大学能源与动力工程学院; 2. 西安交通大学环境科学与工程中心, 西安 710049, E-mail: dfche @xjtu.edu.cn)

摘要:利用 DTA-TG-DTG 设备实验研究了 FeCl_3 、 FeCl_2 和 Fe_2O_3 等含铁物质对燃煤污染特性的影响。结果表明:实验所用的几种含铁化合物均能够改变燃煤污染物的排放规律,但不同种类的含铁物质对燃煤污染特性影响机理不同,所取得的污染物减排效果也不同。在煤燃烧以及煤中 S 与 N 向 SO_2 及 NO 转化的过程中, FeCl_3 既起到催化剂的作用,同时又起吸收剂的作用。 FeCl_3 催化作用表现在降低了 SO_2 和 NO 生成反应的表现活化能,使 SO_2 和 NO 能够在较低温度时迅速形成,加快了 SO_2 和 NO 生成反应的速率。 FeCl_3 的催化效果与 S 在煤中的存在形态有关。 FeCl_3 的吸收作用表现在 FeCl_3 本身能够参与 SO_2 的吸收反应生成 FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。此外, FeCl_3 还能够改变 CO 的排放特性,即能够改变煤的燃烧特性。 FeCl_2 对烟气中 SO_2 、NO 和 CO 排放特性的影响与 FeCl_3 相似,但影响效果比 FeCl_3 略差。 Fe_2O_3 也能够降低烟气中 SO_2 和 NO 的体积分数,但 Fe_2O_3 只是吸收剂,对 SO_2 和 NO 的生成过程没有催化作用。 Fe_2O_3 对 CO 排放特性的影响不大。

关键词:含铁物质;煤燃烧;污染物排放;催化作用

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)02-06-0025

The Effects of Iron Compounds on SO_2 and NO Emissions in Coal Combustion Process

Liu Yanhua¹, Che Defu^{1, 2}, Hui Shi'en¹, Xu Tongmo¹ (1. School of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China E-mail: dfche @xjtu.edu.cn; 2. Environmental Science & Engineering Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract:The effects of ferric/ferrous chlorides and ferric oxide on emissions in Tongchuan coal combustion process were experimentally investigated using thermogravimetric analyzer. The results show that all iron compounds used in the experiments, namely FeCl_3 , FeCl_2 and Fe_2O_3 can change the emissions of SO_2 and NO, but with different mechanisms and different magnitudes. FeCl_3 plays the roles of both a catalyst and an absorbent in the conversions from coal-S to SO_2 and from coal-N to NO. Due to the catalysis the activation energy required for the formation of SO_2 and NO is reduced, the rates of the reactions leading to SO_2 and NO increased. The catalysis is concerned with the forms of coal sulfur. Due to the absorption FeCl_3 reacts with SO_2 to produce FeSO_4 or $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. In addition FeCl_3 can decrease the emissions of CO, i.e., the combustion characteristics can be changed. The effects of FeCl_2 on the emissions of SO_2 , NO and CO are similar to those of FeCl_3 , but weaker. Fe_2O_3 can also decrease the SO_2 and NO emissions to some extent, but has negligible influence on CO emission.

Key words:iron compound; coal combustion; pollutant emissions; catalysis

煤是我国的主要能源,煤中所含有的硫、氮等原子,在煤的燃烧过程中会以各种氧化物气体的形式释放出来,造成环境污染。因此多年来许多学者致力于提高燃烧效率,控制 SO_x 、 NO_x 排放的研究。添加添加剂已经被证明是一种有效的促进燃烧、降低污染物排放的方法^[1~10]。

本文利用热重-差热-热重微分(DTA-TG-DTG)设备实验研究了含铁化合物 FeCl_3 、 FeCl_2

和 Fe_2O_3 对燃煤污染特性的影响。为寻找改善炉内燃料燃烧、燃烧污染物减排的新途径及其反应机理进行了初步探讨。

基金项目:西安交通大学科学研究基金资助项目;国家重点基础研究规划项目(G1999022210)

作者简介:刘艳华(1963~),女,在职博士生,副教授,主要研究方向为煤的清洁燃烧与污染控制。

收稿日期:2000-06-02

1 实验装置和实验方法

实验是在北京光学仪器厂生产的 LCT-2B 型微量 DTA-TG-DTG 设备上进行的.升温速度分别取 20 ℃/min 和 30 ℃/min,温度范围从室温~1000 ℃,进气方式为上进下出式,所进气体为空气.燃烧室内为流动氧化性气氛(出气口烟气中氧含量约为 19 %~21 %).利用德国生产的气体分析仪(MSI Compact Analyzer)在线测量出气口烟气中 CO、SO₂ 和 NO_x 等成分的体积分数随时间(温度)的变化.试验系统及设备如图 1 所示.

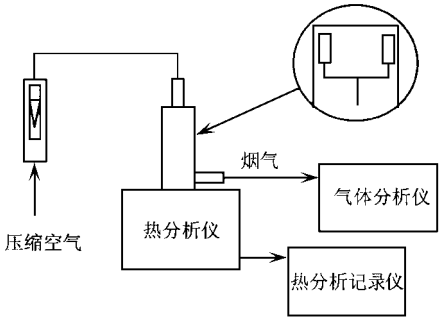


图 1 试验系统及设备

Fig.1 Equipment of the experiment

为了防止参比物参与反应影响烟气成分的准确测量以及实验结果的正确分析,炉内不放置参比物.试样为原煤(不含任何添加成分)以及含有添加剂的煤样.添加剂在煤样中的含量分别为 6 %或 4 %(重量百分比).实验所用的添加剂为含铁化合物,有 FeCl₃、FeCl₂ 和 Fe₂O₃. 添加了添加剂的煤在充分混合后,放置 8h 后进行燃烧实验.每次实验取样量为 20 mg.实验所用的煤为铜川贫煤,其成分分析结果见表 1.

2 实验结果及分析

2.1 铜川煤燃烧污染物排放特性

图 2 给出了原煤在燃烧过程中 SO₂ 体积分数随温度的变化曲线.曲线表现出明显的凸起或抬肩,这是煤中不同形态的硫(有机或无机)转化为 SO₂ 的速度不同的结果.因此,根据 SO₂ 排放曲线上峰或抬肩数量的多少来判断所研究

表 1 铜川煤成分分析

Table 1 Components of Tongchuan coal

工业分析	含量/ %
总水分(收到基)	2.5
水分(空干基)	0.8
灰分(收到基)	37.73
挥发分(干燥无灰基)	23.92
元素分析:(收到基)	
氢	2.86
氮	0.86
氧	4.73
硫	3.04

煤种中含量较多.能够对排放产生明显影响的硫形态是可行的.根据曲线走势,对实验点进行高斯多峰拟合,并取峰数为 3,得到的合成曲线与实验点符合很好.可以认为铜川煤中所含有的能够对 SO₂ 体积分数产生明显影响的硫形态有 3 种.对所取的 3 个峰由左到右依次定义为第 1 峰、第 2 峰和第 3 峰,所对应煤中硫的形态定义为第 1 形态硫、第 2 形态硫和第 3 形态硫.这些形态的硫可能是无机形态,也可能是以有机形态存在于煤的大分子结构之中.图 2 中各分峰曲线的下围面积反映了各形态硫转化为 SO₂ 的量的多少.可以看出,铜川煤燃烧过程中,第 2 种形态的硫所生成的 SO₂ 相对较多.由此可以断定第 2 种形态的硫在煤中的含量较大,是烟气中 SO₂ 的主要来源.

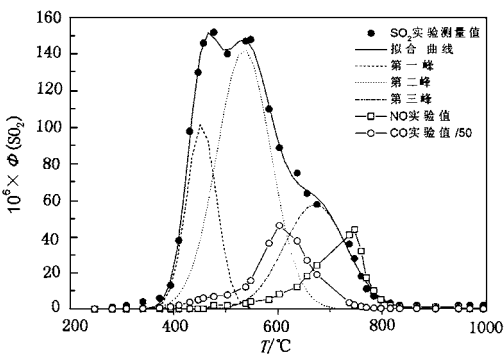


图 2 SO₂ 体积分数随温度的变化关系
(升温速率:30 ℃/min)

Fig.2 Variation of SO₂ volume fraction with temperature

2.2 FeCl₃ 和 FeCl₂ 对燃煤污染特性的影响

图 3 ~ 图 5 给出了升温速率在 20 ℃/min

和 30 ℃/ min 条件下, FeCl₃ 和 FeCl₂ 对煤燃烧过程中 SO₂、NO 和 CO 体积分数的影响.

(1) FeCl₃ 的影响 FeCl₃ 降低了 SO₂ 的排放总量. SO₂ 体积分数曲线下围面积的大小实际上反映了煤在燃烧过程中 SO₂ 排放的总量情况. 在相同升温速率条件下, 可以根据添加添加剂前后其面积的变化来比较添加剂的脱硫效果. 当升温速率为 30 ℃/ min 时, FeCl₃ 使 SO₂ 排放量下降了 19.4%. 值得注意的是, 不同升温速率条件下所取得的脱硫效果不同. 升温速率的影响规律还有待进一步研究.

FeCl₃ 对煤中各形态硫向 SO₂ 转化的过程均有催化作用, 且对不同形态硫的催化作用不同. 其催化作用的标志是 SO₂ 排放曲线上各峰峰温的改变. 催化作用机理是, FeCl₃ 降低了 SO₂ 生成反应的表现活化能, 使 SO₂ 能够在较低温度水平时迅速形成, 加快了 SO₂ 生成反应的速率. FeCl₃ 对不同形态硫的催化能力不同. 因为虽然所有各峰的峰温均向低温方向移动,

但各自的移动量不同, 结果 FeCl₃ 使 SO₂ 体积分数曲线第 1 峰和第 2 峰的峰间距离增加. 此外, FeCl₃ 还可以参与 SO₂ 的吸收反应, 因此它又是吸收剂, 反应生成 FeSO₄ 或 Fe₂(SO₄)₃^[11].

添加 FeCl₃ 后的 SO₂ 体积分数曲线第 1 峰的峰值较原煤略有增高, 这是 FeCl₃ 催化作用使 SO₂ 更易释放出来, 但没能及时扩散或被吸收的结果; 添加了 FeCl₃ 后 SO₂ 体积分数曲线的第二峰峰值有极为明显的降低. 这说明煤中 FeCl₃ 能够降低了第二种形态的硫氧化生成 SO₂ 的量.

图 4 给出了 20 ℃/ min 和 30 ℃/ min 条件下, FeCl₃ 对 NO 体积分数的影响. 可以看出, FeCl₃ 使得 NO 体积分数曲线的峰值下降, 峰温降低. 峰值降低说明 FeCl₃ 使烟气中 NO 体积分数下降, 峰温降低说明 FeCl₃ 对 NO 的生成具有催化作用, 降低了反应过程的活化能, 使 NO 能够在比较低的温度水平下形成.

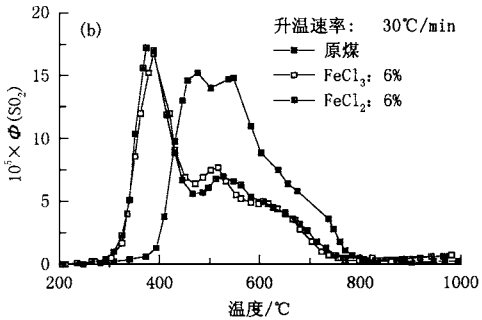
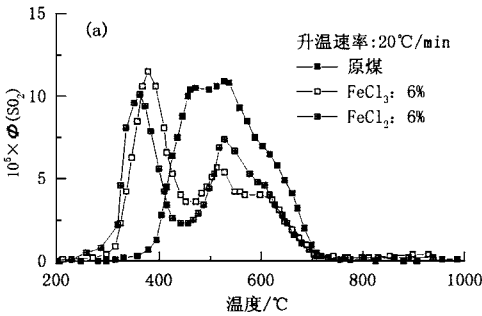


图 3 FeCl₂ 和 FeCl₃ 对 SO₂ 体积分数的影响

Fig. 3 Effects of FeCl₂ and FeCl₃ on SO₂ Volume fraction

图 5 给出了 20 ℃/ min 和 30 ℃/ min 条件下, FeCl₃ 对 CO 体积分数的影响. 可以看出, FeCl₃ 能够改变 CO 的排放特性. 煤中添加 FeCl₃ 后, CO 体积分数曲线的峰值降低, 当温度在 400 ℃ ~ 550 ℃ 时, FeCl₃ 使得该范围内的 CO 排放量增加, 说明 FeCl₃ 能够改变煤的燃烧特性.

(2) FeCl₂ 的影响 图 3 ~ 图 5 还给出了不同升温速率条件下 FeCl₂ 对烟气中 SO₂、NO 和 CO 体积分数的影响曲线. 可以看出, FeCl₂ 对

SO₂、NO 和 CO 排放的影响与 FeCl₃ 相似. 但是, 当添加剂量相同时, 所收到的 SO₂ 减排效果要差一些. 例如, 当升温速率为 30 ℃/ min 时, FeCl₂ 使 SO₂ 的排放量下降了 16.7%. 可见 FeCl₂ 能够降低 SO₂ 的排放量, 但效果不如 FeCl₃ 好, 这可能与 FeCl₂ 在有氧环境下容易被氧化的特性有关.

(3) FeCl₃ 添加剂量的影响 图 6 ~ 图 8 给出了 FeCl₃ 在煤中的含量对 SO₂、NO 和 CO 体积分数的影响曲线. 可以看出:

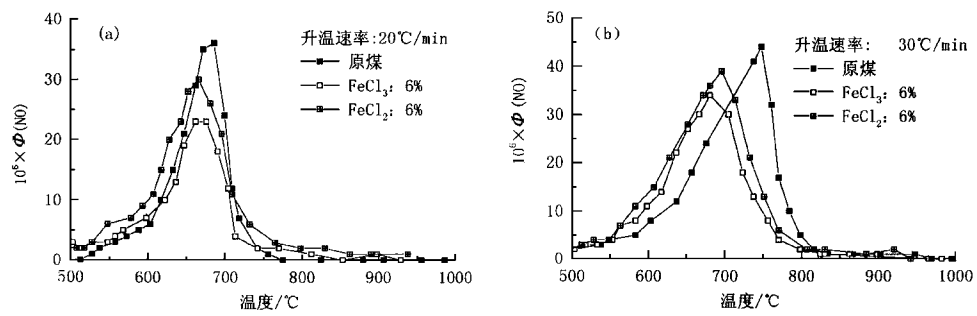


图 4 FeCl₂ 和 FeCl₃ 对 NO 排放体积分数的影响

Fig. 4 Effects of FeCl₂ and FeCl₃ on NO volume fraction

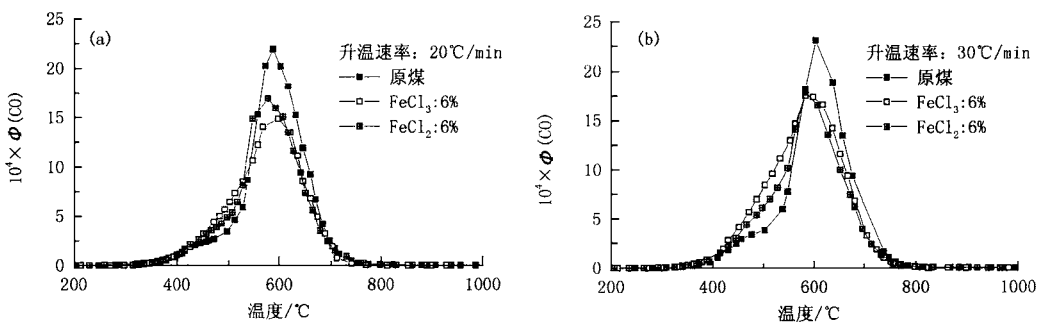


图 5 FeCl₂ 和 FeCl₃ 对 CO 排放体积分数的影响

Fig. 5 Effects of FeCl₂ and FeCl₃ on CO volume fraction

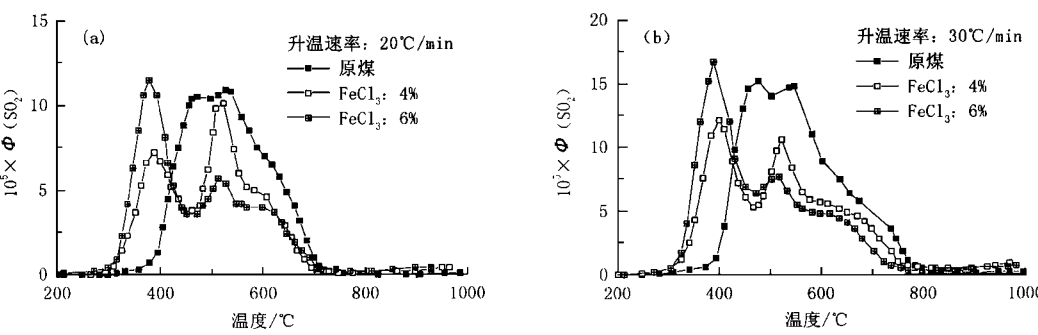


图 6 煤中 FeCl₃ 的含量对 SO₂ 体积分数的影响

Fig. 6 Effect of FeCl₃ Content from Tongchuan coal on SO₂ volume fraction

FeCl₃ 在煤中的含量的多少对 SO₂ 曲线峰温无影响,说明 FeCl₃ 对 SO₂ 体积分数的影响是催化作用的结果.当 FeCl₃ 在煤中的含量降低到 4 %时,曲线的第 1 峰值明显下降,而第 2 峰值又明显升高.说明一定存在一个最佳值,可以使燃料硫转化为 SO₂ 的总量为最低.

随着煤中 FeCl₃ 含量的增加,NO 的排放量将进一步降低.

随着煤中 FeCl₃ 含量的增加,CO 体积分数将进一步改变,说明 FeCl₃ 对燃烧过程的影响力随着在煤中含量的增加而增强.

2.3 Fe₂O₃ 对燃煤污染特性的影响

图 9 ~ 图 11 分别给出了升温速率为 20 °C/min 和 30 °C/min 条件下,Fe₂O₃ 对煤燃烧过程中烟气中 SO₂、NO 和 CO 体积分数的影响.经过分析可以认为:

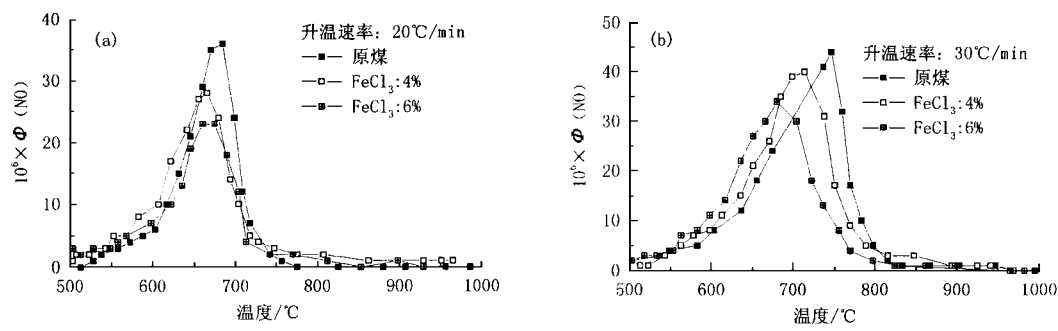


图 7 FeCl_3 的添加量对 NO 体积分数的影响

Fig.7 Effect of FeCl_3 contents on NO volume fraction

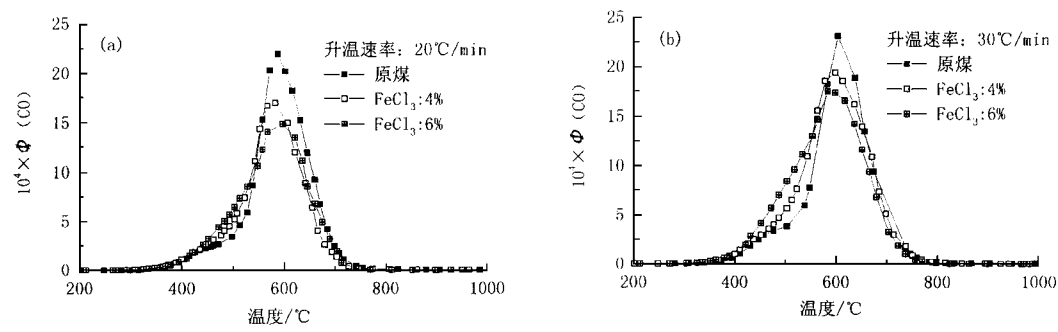


图 8 FeCl_3 的添加量对 CO 体积分数的影响

Fig.8 Effect of FeCl_3 contents on CO volume fraction

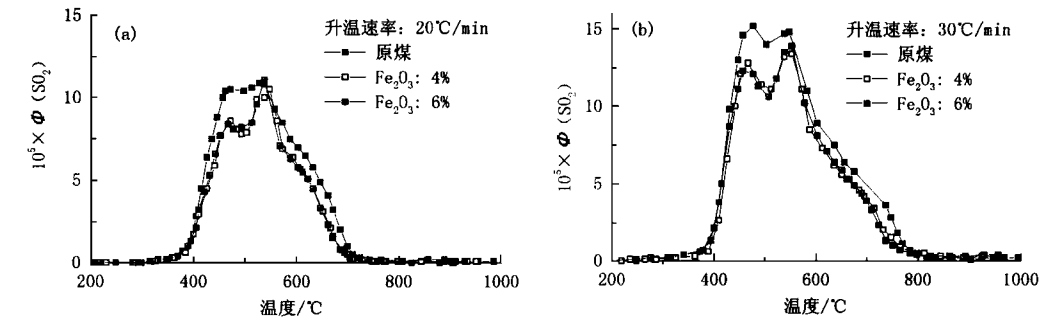


图 9 Fe_2O_3 对 SO_2 体积分数的影响

Fig.9 Effect of Fe_2O_3 on SO_2 volume fraction

- (1) Fe_2O_3 能够降低烟气中 SO_2 的体积分数;在实验范围内,煤中 Fe_2O_3 含量对 SO_2 的减排效果影响不大.
- (2) Fe_2O_3 能够降低烟气中 NO 的体积分数,并使 NO 随温度变化曲线的峰温有所降低,说明 Fe_2O_3 对煤中氮向 NO 转化的过程具有催化作用,使得 NO 的排放更容易.
- (3) Fe_2O_3 对煤燃烧过程中烟气中 CO 的体积分数的影响很小.
- (4) Fe_2O_3 添加量对燃煤污染特性的影响不大.
- ### 3 结论
- (1) 在实验范围内, FeCl_3 对煤中不同存在形态的硫向 SO_2 转化过程均有催化作用,能够降低反应过程的活化能; FeCl_3 能够降低某些形

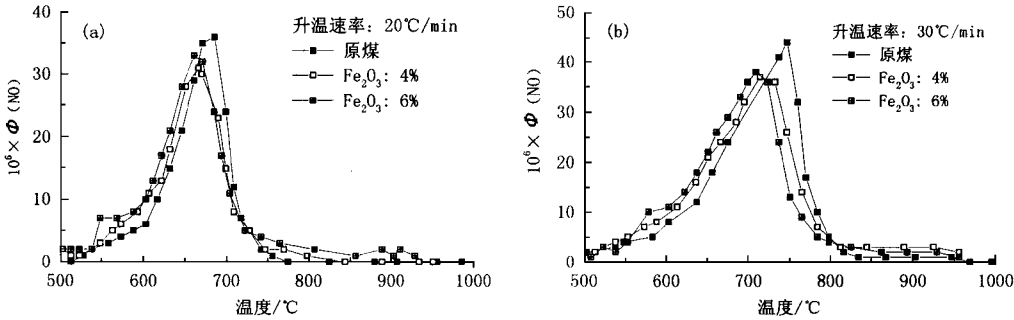


图 10 Fe_2O_3 对 NO 体积分数的影响
Fig.10 Effect of Fe_2O_3 on NO volume fraction

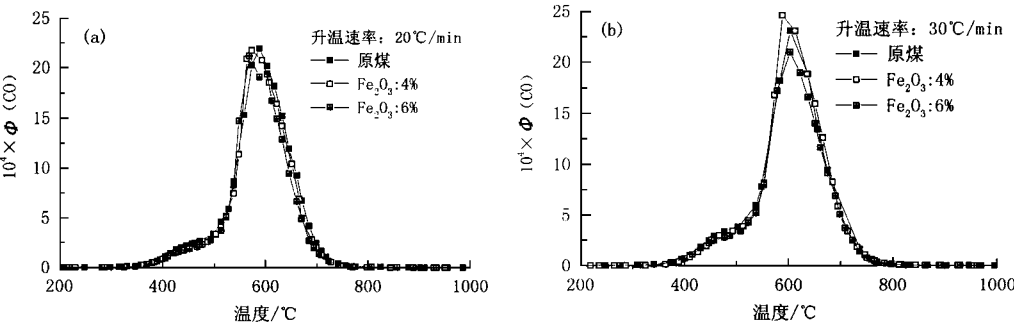


图 11 Fe_2O_3 对 CO 体积分数的影响
Fig.11 Effect of Fe_2O_3 on CO volume fraction

态的硫化物生成 SO_2 的量; FeCl_3 能够降低烟气中 NO 体积分数, 并对 NO 的生成有催化作用; FeCl_3 能够改变煤的燃烧特性, 使煤燃烧过程中烟气 CO 的生成与分布特性改变; FeCl_3 对燃煤污染特性的影响随着煤中的含量的增加而增强。

(2) FeCl_2 对燃煤污染特性的影响与 FeCl_3 相似, 但其作用能力较 FeCl_3 弱。

(3) Fe_2O_3 能够降低烟气中 SO_2 和 NO 的体积分数; 在实验范围内, 煤中 Fe_2O_3 含量对 SO_2 和 NO 的减排效果影响不大; Fe_2O_3 对煤中氮向 NO 转化的过程具有催化作用, 使得 NO 的排放更容易; Fe_2O_3 对煤燃烧过程中烟气中 CO 的体积分数的影响很小, 对煤的燃烧特性基本无影响。

参考文献:

1 刘艳华, 车得福, 惠世恩等. 氯化钠对燃煤污染物排放的影响研究. 西安交通大学学报, 2000, 34(5): 42 ~ 45.
2 刘艳华, 车得福, 惠世恩, 徐通模. 几种含铁化合物对煤燃

烧特性的影响. 西安交通大学学报, 2000, 34(9): 28 ~ 32.
3 Kozłowski M, Maes L, Wachowska H et al. Reduction of high sulfur coal in the potassium-liquid ammonia system. Fuel, 1999, 78: 769 ~ 774.
4 Jagtap S B. Coal desulfurization by ferric chloride. Fuel Processing Technology, 1995, 43(3): p227 ~ 242.
5 Asami K, Ohsuka Y. Highly active iron catalysts from ferric chloride for the steam gasification of brown coal. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32: 1631 ~ 1636.
6 Ohtsuda Y, Watanabe T, Asami K et al. Char nitrogen functionality and interactions between the nitrogen and iron in the iron-catalyzed conversion process of coal nitrogen to N_2 . Energy & Fuels, 1998, 12: 1356 ~ 1362.
7 高翔, 骆仲决, 倪明江等. 喷钙脱硫系统中增湿活化装置的腾硫性能研究. 中国电机工程学报, 1999, 19(1): 26 ~ 30.
8 徐秀峰, 顾永达, 陈诵英. 铁催化剂对煤热解过程中氮元素迁移的影响. 燃料化学学报, 1998, 26(1): 18 ~ 23.
9 缪岩, 蒋君衍, 张鹤声. 煤催化热解过程动力学研究. 燃料科学与技术, 1995, 1(2): 140 ~ 150.
10 范浩杰, 曹欣玉, 冯元群等. 金属化合物催化煤燃烧的规律研究. 燃烧科学与技术, 1995, 1(3): 212 ~ 218.
11 张力, 崔严鹏, 冉景煜. 水处理固体废物用作燃煤脱硫剂的可行性研究. 重庆环境科学, 1999, 21(3): 47 ~ 48.
12 张良, 成思危, 严瑞. Fe_2O_3 对型煤固硫作用的机理探讨. 环境科学, 1997, 18(1): 65 ~ 67.