

# 天然矿物固硫剂及其对煤粉燃烧的影响

耿曼<sup>1</sup> 石林<sup>1\*</sup> 陈定盛<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

**摘要** 选取  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量配比 = 3:2 作为主固硫剂, 用钙基固硫剂质量的 2% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对其改性, 利用蛭石作为固硫添加剂。在  $\text{Ca}/\text{S} = 2.25$  的情况下, 通过固硫实验考察了主固硫剂以及添加剂的加入对固硫率的影响。实验结果表明, 煤粉掺入该固硫剂在  $950^\circ\text{C}$  下燃烧 0.5 h, 固硫率可以达到 85%。还对添加不同固硫剂的煤粉进行热重实验, 分析其对煤粉燃烧特性及动力学参数的影响。结果表明, 固硫添加剂的加入不但能提高固硫率, 还有利于煤的燃烧, 减少灰渣的处理量。

**关键词** 固硫剂 蛭石 燃烧特性 动力学

中图分类号 TQ534; X701.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)11-2047-05

## Influence of natural mineral sulfur-fixed agent on combustion of powder coal

Geng Man<sup>1</sup> Shi Lin<sup>1</sup> Chen Dingsheng<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;  
2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China)

**Abstract**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$  were selected as the main sulfur-fixed agent, their mass ratio is 2:3. Vermiculite and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were selected as the additives. The influence on the desulphurization ratio by the addition of main sulfur-fixed agent and additives were studied under  $\text{Ca}/\text{S} = 2.25$ . Result shows that the desulphurization ratio of powder coal with the addition of sulfur-fixed agent can achieve 85% at  $950^\circ\text{C}$  and burning half an hour. TG experiment was carried on the coal with different sulfur-fixed agents, their effects on the coal combustion characteristic and kinetic parameters were analyzed. Conclusion draws that the addition of main sulfur-fixed agent and additives not only enhanced the desulphurization ratio, but also promoted coal combustion and reduced the amount of coal ash.

**Key words** sulfur-fixed agent; vermiculite; combustion characteristic; kinetics

煤炭的燃烧是造成中国大气污染的主要根源之一, 其中  $\text{SO}_2$  的大量排放, 使得我国形成了西南、华南、华中和华东等大面积的酸雨污染区, 直接影响着生态环境和人体健康。减少和控制  $\text{SO}_2$  的排放量, 防治大气污染, 已成为相当长时期内的主要社会问题之一, 发展洁净煤技术是我国解决煤烟型大气污染的一项战略性措施。洁净煤燃烧的核心技术领域是煤炭洁净高效燃烧。循环流化床(CFB)锅炉燃烧技术具有氮氧化物排放低、燃料适应性广、燃烧效率高、负荷调节范围大等优势, 已成为当前煤炭洁净燃烧的首选炉型。CFB 锅炉脱硫效率的进一步提高将对减少  $\text{SO}_2$  排放总量产生显著效果。目前, CFB 锅炉主要采用炉内添加石灰石的固硫方法, 尚有  $\text{Ca}/\text{S}$  摩尔比高、固硫效率低等不足<sup>[1]</sup>。近年来, 人们逐渐开发出多种新型价廉的固硫剂。并且利用天然矿

物固硫的研究越来越多, 主要由于其具有储量丰富、价格低廉、对环境无毒无害等优点<sup>[2-5]</sup>。选用固硫剂除考虑固硫效果、固硫成本外, 还要考虑到固硫剂的加入最好不要影响煤的燃烧性能。本实验选取循环硫化床的一般温度  $950^\circ\text{C}$ , 利用  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  混合作为主固硫剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、蛭石作为固硫添加剂, 自行研制了一种固硫剂, 在实验室模拟固硫实验, 并进行热重分析, 考察了该固硫剂的固硫效率以及固硫剂的加入对煤的燃烧特性及动力学参数的影响, 并与目前广泛采用的石灰石固硫进行比较。

收稿日期: 2008-11-03; 修订日期: 2008-12-03

作者简介: 耿曼(1982~), 女, 硕士研究生, 主要从事烟气脱硫和非金属矿产品的研究工作。E-mail: gengman2004@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: celshi@scut.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

全自动工业分析仪(5E-MRC-G II)、电脑测硫仪(5E-9S)、热重分析仪(NETZSCH TG 209 F1)、元素分析仪(Vario EL)、分析天平(FA2004)、空气压缩机(S-520)以及高温管式电阻炉(SK-2.5-13)等。

### 1.2 实验原料

原煤取自陕北神木无烟煤,其工业性分析,分析方法按照 GB 3715-1991 执行,分析结果表明,水分含量 2.9%、灰分含量 17.38%、挥发分 6.96%、发热量 27.68 MJ/kg;元素分析结果表明,C 含量 78.37%、H 含量 2.32%、N 含量 0.82%;全硫的分析是按照 GB/T 214-1996 执行,结果表明全硫 0.74%、黄铁矿硫 0.36%、硫酸盐硫 0.02%。

蛭石由丰林农业有限科技有限公司提供。将原煤、蛭石均粉碎,过 200 目(0.076 mm)筛待用。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  均选用分析纯,过 200 目筛待用。

### 1.3 实验方法

固硫实验是在高温管式炉中进行的。先将管式炉预热到指定温度,用瓷舟称量 0.5 g 左右已配制好的煤样置入炉中,同时用空气泵鼓入空气使煤样充分燃烧,空气流量 100 mL/min,持续时间 0.5 h。利用化学碘量法滴定燃烧过程逸出的  $\text{SO}_2$ 。收集灰渣密封以备分析测试。燃烧特性实验在 NETZSCH TG 209 F1 热重分析仪上进行。载气为空气,空气流量为 80 mL/min,升温速率 50 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固硫实验

#### 2.1.1 主固硫剂实验

将  $\text{CaCO}_3$  分别按照  $\text{Ca}/\text{S} = 0.5$ 、1.0、2.0、2.25、2.5、3.0 和 4.0 添加到煤样中,由图 1 可以看出,随  $\text{Ca}/\text{S}$  的增加,固硫率有一定程度的提高,但是当  $\text{Ca}/\text{S} > 2.5$  时,固硫率的增加速度减慢,且  $\text{CaCO}_3$  的增加会导致降低煤的燃烧效率,增大固硫成本<sup>[6-8]</sup>。因此,实验中选取  $\text{Ca}/\text{S}$  为 2.25。图 2 所示为不同温度下硫的析出率。温度分别为 1 150、1 000、900、800 和 700 °C 等几种不同炉温,升温速率约为 50 °C/min。由图 2 可知,温度越高,其硫的析出率越快,析出量也越大,硫完全析出所需的时间也越短。这是因为煤中硫分的结构形态不同,含硫元素的有机物

及含硫无机物的热稳定性不同。温度越高,能够稳定存在的含硫有机物和无机物越小,硫的析出率越快。在此燃烧条件下,超过 800 °C 时,硫的析出率可达到 90% 以上。从煤在燃烧过程的热力学性质来考虑,温度越高,其反应硫析出速率越快,硫析出曲线越靠前,反应完毕所需的时间也越短;温度越低,硫析出曲线越平缓,硫完全析出所需时间越长。

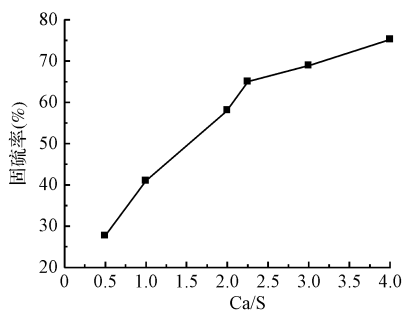


图 1 不同  $\text{Ca}/\text{S}$  的固硫率

Fig. 1 Desulfurization rate with different  $\text{Ca}/\text{S}$

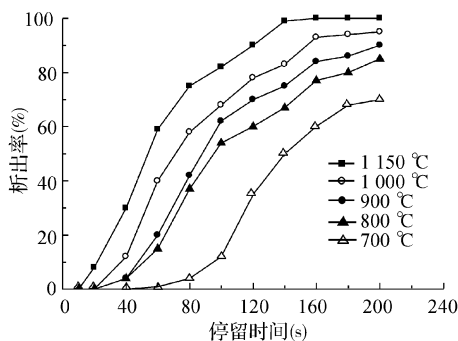


图 2 实验煤燃烧中  $\text{SO}_2$  的析出曲线

Fig. 2 Variability of  $\text{SO}_2$  emission with temperature during coal combustion

由  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的热重曲线上(图 3)可以看到,  $\text{CaCO}_3$  在 800 °C 以后开始大量分解,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  在 450 °C 开始大量分解。若单独使用石灰石对低温不利,单独使用消石灰对高温固硫不利。根据原煤的分析结果可以知道(图 2),在燃烧过程中,低、高温阶段都有  $\text{SO}_2$  的析出,说明煤中既有有机硫,又有无机硫。并且大部分的硫在 400 ~ 600 °C 之间释放。选择的固硫剂应同时能在低温和高温条件下起到固硫作用。因此,实验中选取几种固硫剂混合作为主固硫剂,利用两者的协同作用来保证煤在整个燃烧过程中  $\text{SO}_2$  的释放维持在一个较低的水平,达到较高的固硫率。

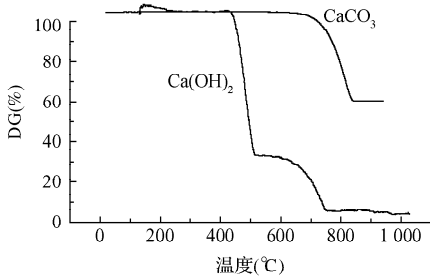
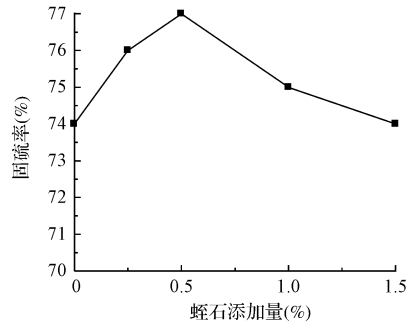
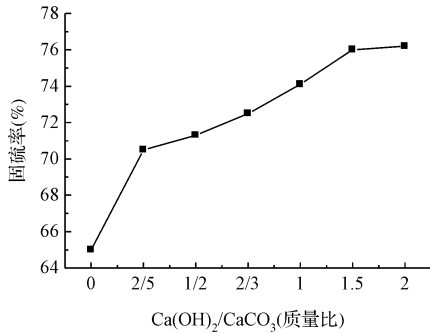
图 3  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的热重曲线Fig. 3 DG curve of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 

图 5 不同蛭石添加量的固硫率

Fig. 5 Desulfurization rate with different mass of vermiculite

在实验温度  $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$ , 固硫时间  $t = 30\text{ min}$ , 总  $\text{Ca}/\text{S} = 2.25$  条件下, 按不同比例(质量比)的钙基双组分进行固硫实验, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量的增加固硫率也增加, 但考虑到固硫成本实验中选择  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3 = 2/3$  (质量比), 这时固硫率和成本都比较理想。

图 4 不同  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$  质量配比的固硫率Fig. 4 Desulfurization rate with different  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$  mass ratios

### 2.1.2 固硫添加剂实验

在上述主固硫剂的配方基础上本实验用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对其进行改性,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量为钙基固硫剂质量的 2%, 将固硫率提高至 80%。并选择非金属矿蛭石作为固硫添加剂, 其质量为煤粉的 0.5%, 此时固硫率提高至 85%, 而在同等条件下, 单钙基固硫率仅为 65%, 双钙基的固硫率为 74%。由于其具有受热膨胀的特性, 并且在实验温度  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下膨胀效果最好<sup>[9]</sup>。蛭石受热膨胀能够营造内部氧化气氛, 促进固硫反应的进行, 并且膨胀后会使得煤粉翻动, 有利于煤的燃尽。但蛭石的量不宜太多, 一则蛭石有隔热作用, 大量蛭石势必影响煤粉传热效果; 二则会增加固硫成本。实验确定蛭石添加量的最佳值为 0.5% (图 5)。

## 2.2 热重分析实验

对原煤样及加入 3 种不同固硫剂的煤样进行热重分析, 其热重分析谱图如图 6 所示。燃点温度是表征煤种化学着火特性和反应活性差异的一种指标, 通过燃点的差异, 可推断在燃煤时的着火难易程度。由图 6 可知, 加入固硫剂后的煤粉的燃点都较原煤的高, 加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  后煤的着火点比只加  $\text{CaCO}_3$  时降低, 原因是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的分子量较小, 在  $\text{Ca}/\text{S}$  比不变的情况下, 钙基的总质量减少, 影响煤燃烧的物质减少, 因此, 着火点会略有降低。3 条 TG、DTG 曲线走势大致相同, 从 DTG 曲线上看在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  左右都出现一低谷, 此谷的出现是推测煤中矿物的脱水失重。但  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$  的 DTG 图上  $550\text{ }^\circ\text{C}$  左右出现 2 个谷, 多出的谷正是由于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的热解脱水。另外, 在  $750\text{ }^\circ\text{C}$  附近都有出现的小谷, 估计是  $\text{CaCO}_3$  开始大量分解所致。由加入固硫添加剂的 DTG 图看出每个谷的强度都被减削弱了, 并且在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  左右多了一个小谷, 可能是  $\text{Na}^+$  的引入将  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  的分解趋于平缓。加入双钙极大失重速率减少, 极大失重温度升高, 失重区间变宽, 说明煤的燃烧时间变长。加入添加剂后极大失重速率增加, 极大失重温度降低, 失重主峰又变的很窄。由此可见蛭石在高温下营造的氧化气氛确实促进了煤的燃烧。

为了进一步考察固硫添加剂对煤燃烧特性的影响, 本实验定义煤的燃烧特性指数为<sup>[10,11]</sup>:

$$S = \left( \frac{dC}{dt} \right)_p \Delta W / [\Delta t T_v W_0^2 (T_p T_h)^{0.5}] \quad (1)$$

式 1 中:  $\Delta W$  为煤样质量变化;  $T_v$  为煤燃点;  $T_h$  为燃烧终点;  $\Delta t$  为煤燃烧时间;  $W_0$  为煤样质量。

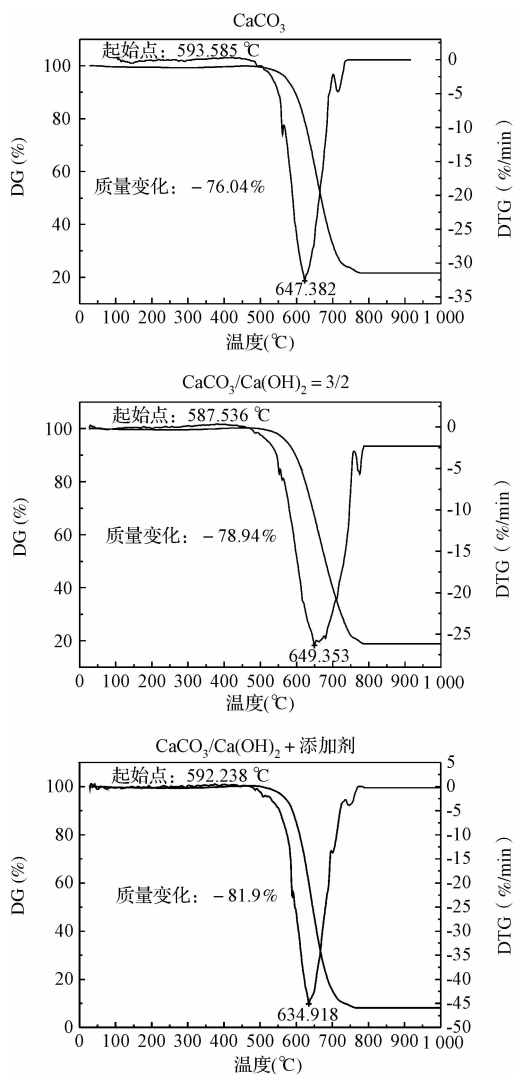


图6 煤中加入不同固硫剂的 DG 及其 DTG 曲线

Fig. 6 DG and DTG curve of coal with different sulfur-fixed agents

$\left(\frac{dC}{dt}\right)_p$  为极大失重速率;  $T_p$  为极大失重速率时的温

度。其中  $S$  的值越大燃烧性能越好。由热重分析数据计算出煤燃烧特性指数, 结果列于表 1。由表 1 可知,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的加入虽然提高了固硫率, 降低了燃点, 但煤的燃烧性能降低了, 然而固硫添加剂的加入却较好地改善了煤的燃烧性能。

### 2.3 动力学分析

采用极值法来求动力学参数<sup>[12,13]</sup>。TG 曲线出现极大失重速率  $\left(\frac{dC}{dt}\right)_p$  时的温度为  $T_p$  和可反应物重为  $C_p$ 。

按方程(2):

$$\lg\left(\frac{dC}{dt}\right) = \lg A + \frac{E}{R} \left\{ \left[ C_p / \left(\frac{dC}{dt}\right)_p T_p^2 \right] \lg C - \frac{1}{2.303T} \right\} \quad (2)$$

$$\text{令 } Y = \lg\left(\frac{dC}{dt}\right), X = \left\{ \left[ C_p / \left(\frac{dC}{dt}\right)_p T_p^2 \right] \lg C - \frac{1}{2.303T} \right\}$$

式中:  $\frac{dC}{dt}$  为失重速率,  $\frac{dC}{dt} = \phi \frac{dC}{dT}$  ( $\phi$  为升温速率 = 50 °C/min);

$A$ ——指前因子 ( $\text{S}^{-1}$ );

$E$ ——活化能 ( $\text{kJ/mol}$ );

$R$ ——气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{min} \cdot \text{K})$ ;

$C$ ——可反应物的量 (%);

$T$ ——温度 ( $\text{K}$ )。

由 3 条 TG 和 DTG 曲线, 取系列  $T_1, C_1 \left(\frac{dC}{dt}\right)_1$ ;

$T_2, C_2 \left(\frac{dC}{dt}\right)_2, \dots$  可分别得出 3 条拟合的  $\lg\left(\frac{dC}{dt}\right) -$

$\left\{ \left[ C_p / \left(\frac{dC}{dt}\right)_p T_p^2 \right] \lg C - \frac{1}{2.303T} \right\}$  直线 (图 7), 根据直线的截距和斜率确定频率因子  $A$  和活化能  $Ea$ 。计算结果列于表 2。

表 1 煤燃烧特性指数的计算

Table 1 Account of combustion characteristic index of coal

	$\Delta W(\text{mg})$	$\left(\frac{dC}{dt}\right)_p (\%/\text{min})$	$T_c (\text{°C})$	$T_p (\text{°C})$	$\Delta t(\text{min})$	$T_h (\text{°C})$	$S$
$\text{CaCO}_3$	2.81348	32.601	593.6	647.382	3.13	741.5	$3.9315\text{E}-05$
$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	4.89428	26.34912	587.6	649.353	3.63	759	$1.21963\text{E}-05$
$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{添加剂}$	1.4384	45.10591	592.2	634.918	2.95	735	$0.000223599$

比较表 2 的数据可以发现, 与  $\text{CaCO}_3$  相比, 加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  后, 燃烧反应的活化能、指前因子  $A$  都降低, 而加入固硫添加剂后  $Ea$ 、指前因子又都升高。此耦合现象表明, 单独用  $Ea$  或  $A$  判断反应活性不

够全面, 应计算各温度下具体的  $k$  值, 才能较好地反映其对燃烧反应的真实影响<sup>[14]</sup>。

由阿伦尼乌斯经验式  $k = Ae^{-Ea/RT}$ , 可以计算出添加不同固硫剂的煤粉在不同温度下的燃烧速率常

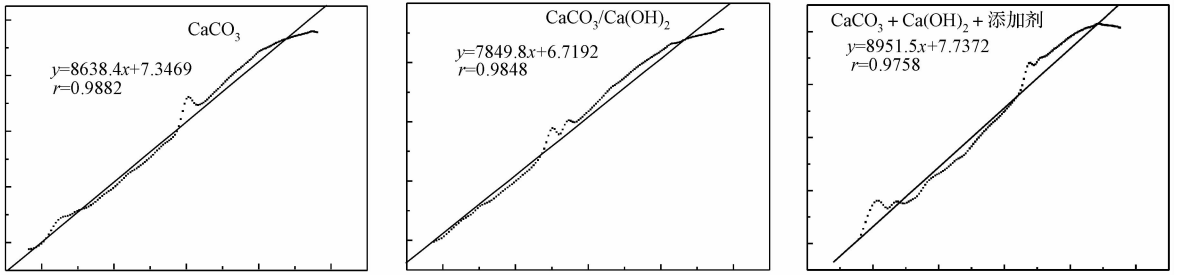


图 7 不同固硫剂的  $\lg\left(\frac{dC}{dt}\right) - \left\{ \left[ C_p / \left( \frac{dC}{dt} \right)_p T_p^2 \right] \lg C - \frac{1}{2.303T} \right\}$  图

Fig. 7 Curve of  $\lg\left(\frac{dC}{dt}\right) - \left\{ \left[ C_p / \left( \frac{dC}{dt} \right)_p T_p^2 \right] \lg C - \frac{1}{2.303T} \right\}$  with different sulfur-fixed agents

数  $k$  值,计算结果见表 3。由表 3 可知,随着温度的升高, $k$  值都有升高的趋势,并且在同一温度下均有:  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{固硫添加剂} > \text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$ 。说明主固硫剂及固硫添加剂的加入相对  $\text{CaCO}_3$  均促进了燃烧反应的进行,这与实验结果也相符,燃烧残余物确实减少。

表 2 动力学参数测定结果

Table 2 Detection result of kinetic parameters

参数	$E_a$ (kJ/mol)	$A (\times 10^6)$ ( $\text{min}^{-1}$ )	相关系数 $R^2$	$n$
$\text{CaCO}_3$	71.8	22.2	0.9882	0.045
$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	65.2	5.24	0.9848	0.047
$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{添加剂}$	74.4	54.6	0.9758	0.030

表 3 煤粉在不同温度下的燃烧速率常数  $k$  值

Table 3  $k$  value of coal at different temperatures

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k (\text{min}^{-1})$		
	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{添加剂}$
580	6.988737	7.528676	10.79647
620	16.72733	19.68405	29.22753
660	36.01735	45.8054	70.12568
700	71.04442	96.78293	152.2382
740	130.213	188.6073	303.9317
780	224.2806	343.241	565.2405

### 3 结论

(1) 实验选择的固硫添加剂对固硫效果有较好的改善作用,且存在最佳用量,实验确定蛭石的最佳用量为 0.5%。可以将固硫率比只添加单钙基提高 20%,比双钙基提高 11%。

(2) 通过燃烧特性指数的计算说明固硫添加剂的加入较好地改善了煤的燃烧性能。能够将燃烧性能指数提高一个数量级。

(3) 通过计算煤中加入不同添加剂的  $k$  值,发

现在不同温度均有:  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{添加剂} > \text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$ 。

### 参考文献

- [1] Jun Cheng, Junhu Zhou, Jianzhong Liu. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2003**, 29: 381 ~ 405
- [2] 石林,陈定盛,汪碧容,等. 矿物钙钾基复合固硫剂的研制. *化肥工业*, **2004**, 32(2): 38 ~ 40
- [3] 路春美,王永征,赵建立,等. 贝壳与石灰石的固硫特性实验研究. *燃烧科学与技术*, **2002**, 8(3): 275 ~ 279
- [4] 汪碧容,石林,陈定盛. 一种高温复合固硫剂的研制及机理分析. *矿产综合利用*, **2005**, (3): 14 ~ 18
- [5] 袁中山,吴迪镛,王树东. 天然矿物燃煤固硫剂的研究. *煤化工*, **2002**, (2): 16 ~ 19
- [6] 肖海平,周俊虎,刘建忠,等. 钙基固硫过程中硫存在形态的转变. *燃烧科学与技术*, **2008**, 14(1): 33 ~ 38
- [7] Basu P. Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: A review. *Chemical Engineering Science*, **1999**, 54: 5547 ~ 5557
- [8] 邹学权,刘毅,武建军. 用 TG-FTIR 考察煤燃烧过程中石灰石固硫影响因素. *煤炭转化*, **2002**, 25(4): 39 ~ 53
- [9] 李金洪,鲁安怀,陈从喜. 蛭石尾砂在燃煤固硫除尘中的利用. *岩石矿物学杂志*, **2001**, 20(4): 515 ~ 519
- [10] 郝爱民,李新生,孙成功,等. 型煤复合固硫剂在热天平上的研究. *煤炭转化*, **2000**, 23(2): 76 ~ 79
- [11] 邱宽嵘. 由热重分析数据计算煤的燃烧特性指数. *煤质技术*, **1994**, (1): 25 ~ 26
- [12] 徐东耀,钱路新,赵爱华,等. 煤粉固硫燃烧的动力学研究. *环境科学学报*, **2005**, 25(8): 1004 ~ 1010
- [13] 钱路新,赵丽梅,闻全. 燃煤固硫燃烧特性及动力学研究. *煤炭转化*, **2005**, 28(4): 44 ~ 49
- [14] 郭锋,武增华,崔爱莉,等. 复合钙硅固硫剂的固硫反应动力学研究. *高等学校化学学报*, **2003**, 24(1): 100 ~ 104