

高硫灰与渣中硫的测定及影响因素研究

陈凡敏,王嘉瑞,赵冰,李小江
(华电电力科学研究院 煤检中心,浙江 杭州 310030)

摘要:为了准确测定高硫灰及渣中硫,研究了库仑滴定法和高温管式炉燃烧红外热导法测定高硫灰及渣中硫含量的方法及其影响因素。结果表明,灰的粒径对库仑滴定法和红外热导法测定的准确性均有显著影响,需研细到0.04 mm以下时,才能消除粒径对高硫灰测定的影响。库仑滴定法测定高硫灰的时间较煤中全硫和低硫灰长200 s以上。三氧化钨的催化作用主要体现在促进灰中硫酸钙的分解。对硫含量高于现有灰标准物质的高硫含量灰,可以通过增大灰标准物质使用量的方法标定库仑测硫仪后准确测定,或通过使用煤标准物质标定库仑测硫仪后,在坩埚底部添加0.1 g活性炭法准确测定,添加活性炭能明显减少灰中硫的测定时间。

关键词:高硫灰及渣;库仑滴定法;红外热导法;活性炭

中图分类号:TQ533 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2016)03-0030-04

Determination of sulfur in fly ash and bottom ash and its influencing factors

CHEN Fanmin, WANG Jiarui, ZHAO Bing, LI Xiaojiang

(Coal Testing Centre, Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou 310030, China)

Abstract: In order to improve the detection accuracy of sulfur in fly ash and bottom ash, coulometric titration and infrared absorption thermal conductivity method were investigated. The results showed that the ash particle size influenced the test results obviously. When the size was less than 0.04 mm, the effect of particle size on high-sulfur fly ash detection could be eliminated. The time of high-sulfur fly ash detection was 200 s longer than that of total-sulfur ash and low-sulfur ash. The decomposition of calcium sulfate in fly ash was promoted by tungsten trioxide. For high-sulfur ash whose ash content was higher than current ash reference material, one test method was that the Kulun sulfur detector was demarcated by increasing the usage of ash reference material first, then the sample was tested by the demarcated equipment. Another method was that, the Kulun sulfur detector was demarcated by coal reference material first, then 0.1 g activated carbon was added at the bottom of crucible which could shorten the test time obviously.

Key words: high-sulfur fly ash and bottom ash; coulometry; infrared absorption thermal conductivity; activated carbon

0 引言

煤中硫按其燃烧特性划分,可分为可燃硫及不可燃硫两类。煤中不可燃硫主要为硫酸盐硫,燃烧后一般赋存于粉煤灰及炉渣中^[1];可燃硫对电力生产危害很大,同时也污染环境。可燃硫的含量通过煤中含硫与灰中含硫量(通常以SO₃含量表示)的差值计算得到^[2-4]。另外,灰成分中硫含量高低也是判断煤燃烧时对锅炉燃烧室的腐蚀情况的重要依

据^[5-6]。灰渣中硫酸盐含量将影响其综合利用价值,其含量越高则利用价值越低^[7]。GB/T 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》中要求拌制混凝土和砂浆用粉煤灰中SO₃含量不大于3.0%^[8],同时也要求水泥活性混合材料用粉煤灰中三氧化硫含量不大于3.5%。GB/T 18046—2008《用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》中要求SO₃含量不大于4.0%^[9]。因此准确测量灰及渣中硫的含量对灰及渣的有效利用具有重要意义^[10]。

收稿日期:2016-01-12;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.007

基金项目:国家科技部国际科技合作专项资助项目(2013DFG61490)

作者简介:陈凡敏(1988—),男,湖北石首人,助理工程师,硕士,从事煤炭燃烧发电过程研究。E-mail:chenfanmin2008@163.com

引用格式:陈凡敏,王嘉瑞,赵冰,等.高硫灰与渣中硫的测定及影响因素研究[J].洁净煤技术,2016,22(3):30-33,39.

CHEN Fanmin, WANG Jiarui, ZHAO Bing, et al. Determination of sulfur in fly ash and bottom ash and its influencing factors[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 30-33, 39.

曾艳^[11]在库仑法分析试样粒度对硫分测值的影响中得出煤样粒度的不均匀性直接影响煤硫分(库仑法)测定,其测试结果超过 GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》允许误差范围。当煤试样粒度达到 GB/T 474—2008《煤样的制备方法》要求时,硫分测试结果会随着试样粒度的减小而偏低。惠君健^[12]在对煤灰中 SO₃ 测定的探讨与尝试中得出在煤灰中加入活性炭可明显提高库仑滴定法测定煤灰中 SO₃ 的速度和准确性。现有灰标准物质中 SO₃ 含量最高的为 GBW11127($w(S_{a,d}) = 3.94\%$),严重制约高硫含量灰及渣中硫的准确测定。笔者通过研究库仑滴定法和高温管式炉燃烧-红外热导法准确测定高硫灰及渣中硫,并对影响因素进行了分析,探讨了准确测量高硫含量灰及渣中硫的方法。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为煤标准物质 GBW111081 和 GBW11109i,其全硫含量的标准值分别为 $(1.84 \pm 0.06)\%$ 和 $(3.81 \pm 0.07)\%$ 。灰标准物质 GBW11132、GBW11127 和 P1402,其硫含量的标准值分别为 $(1.10 \pm 0.04)\%$ 、 $(1.58 \pm 0.03)\%$ 和 $(3.59 \pm 0.2)\%$ 。分析纯的化学试剂 Na₂SO₄、MgSO₄·7H₂O、CaSO₄·2H₂O 和活性炭。

1.2 煤灰中硫的测定

分别采用开元 5E-S3100 库仑测硫仪和 Leco 628 Series_S 红外测硫仪测定试验样品中的硫含量。其中开元库仑测硫仪的试验条件:炉温为 1 150 ℃,抽气流量为 1 L/min,最短分析时间 250 s,最长分析时间 900 s;Leco 红外测硫仪的试验条件为:炉温为 1 350 ℃,高纯氧压力为 0.3 MPa。

1.3 煤灰粒径的测定

采用马尔文 MS2000 激光粒度仪分别测量煤灰研磨前后的粒径,试验方法为湿法测量。

2 结果与讨论

2.1 粒径和添加量对库仑滴定法测灰中硫的影响

表 1 为灰标准物质对库仑测硫仪标定后不同粒径灰中硫的测量结果。由表 1 可知,GBW11127 (127) 添加量在 50 ~ 110 mg 时测量值稳定,而减少 P1402 到 22.1 mg 时,测量结果偏低。说明库仑滴定法测灰中硫时适宜添加量为 30 ~ 110 mg。范志斌等^[13]在库仑滴定法测硫优缺点分析中指出,库仑

滴定法测硫试验中称样量在 200 mg 以内,其测定结果均在标准样的不确定度范围内。

表 1 煤灰粒径对库仑滴定法测硫的影响

Table 1 Effect of coal particle on sulfur content by coulometry

样品	样品质量/mg	电解电量/mC	S _{a,d} 测定结果/%	测量时间/s
132	51.4	3 029.7	1.12	349
132	53.6	3 311.0	1.17	401
127	52.2	4 374.3	1.61	334
127	65.2	5 349.0	1.58	322
127	82.8	6 726.5	1.57	305
127	100.4	8 207.1	1.58	306
127	107.8	9 084.1	1.64	338
P1402	47.9	8 715.2	3.53	558
P1402	35.4	6 596.3	3.60	570
P1402	34.7	6 390.8	3.56	528
P1402	29.4	5 416.0	3.55	549
P1402	22.1	3 596.6	3.10	456
132-M	47.5	2 481.5	0.98	475
132-M	50.4	2 583.9	0.96	438
127-M	50.1	3 782.7	1.44	334
127-M	51.3	3 936.3	1.47	349
P1402-M	47.4	7 097.5	2.9	638
P1402-M	51.2	8 099.0	3.07	744

表 1 中标灰 132 和 127 为标定库仑测硫仪的数据,待测样品 P1402 的硫含量远高于灰标准物质,通过增大灰标准物质的电解电量覆盖待测样品 P1402。从表 1 中得出,增加灰标准物质添加量的方法标定库仑测硫仪后,P1402 前 4 次的测量结果都在不确定度范围内。因此,对硫含量高于灰标准物质的样品,可以采用增加灰标准物质添加量标定库仑测硫仪的方法,测定高硫灰。

标灰 132、127 和 P1402 的粒径为 0.04、0.08、0.04 mm,样品 132-M、127-M 和 P1402-M 的粒径分别为 0.14、0.15、0.09 mm。可以得出,粒径对库仑滴定法测灰中硫的影响很大,127-M 和 132-M 的粒径大于 0.1 mm,其测量值分别较标准值低 0.12% 和 0.13%。而 P1402-M 的粒径虽然小于 0.1 mm,但是测量值也较标准值低 0.60%。说明灰中硫含量越高,粒径对库仑滴定法测灰中硫影响越大,且对高硫灰,其粒径甚至要求小于 0.1 mm,而 DL/T 567.7—2007《火力发电厂燃料试验方法 第 7 部分:灰及渣中硫的测定和燃煤可燃硫的计算》中

只要求将煤灰研细到 0.1 mm^[14]。还可以从表 1 中得出,灰中硫含量越高,库仑法测定时间越长,粒径越大测定时间也越长。

2.2 三氧化钨对灰中硫酸盐释放的影响

图 1 和 2 为三氧化钨对库仑滴定法测硫的影响分析。从图 1 中可以得出,未添加三氧化钨的样品 P1402、132 和 127 的测量值虽然都在标准值的不确定度范围内,但都分别较添加三氧化钨的样品低 0.12%、0.06% 和 0.03%,说明三氧化钨对灰中硫的释放有一定的催化作用。从图 1 和 2 还可以得出,3 种硫酸盐添加三氧化钨后,在库仑滴定法测硫的试验过程中,都能分解完全。三氧化钨对 MgSO₄ 和 Na₂SO₄ 中硫的测定值影响较小,只是减少了测量时间。三氧化钨对硫酸钙的分解反应有显著的催化作用。孙洪宾等^[15]指出 K₂SO₄、Na₂SO₄、CaSO₄、MgSO₄ 的分解温度在 1 000 ℃ 以上,在燃烧条件下是稳定性比较好的硫酸盐,在煤灰中能稳定存在。而 Al₂(SO₄)₃、Fe₂(SO₄)₃、CuSO₄ 分解温度较低,在燃烧条件下不能生成硫酸盐,或者生成的硫酸盐已经分解。因此三氧化钨对库仑法滴定测灰中硫的主要作用是促进灰中 CaSO₄ 的分解。从图 2 中硫酸盐的分析时间得出,P1402 灰中的硫主要以 CaSO₄ 形式存在,而 132 和 127 的灰中硫主要以 Na₂SO₄ 和 MgSO₄ 形式存在。

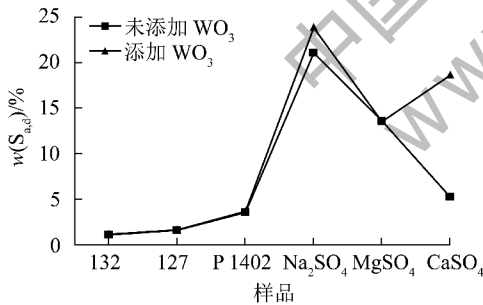


图 1 三氧化钨对库仑滴定法测定值的影响
Fig. 1 Effect of WO₃ on result of coulometry

2.3 测硫仪标定的方法和活性炭的影响

图 3 和 4 为用煤标准物质(08L 和 09i)标定库仑测硫仪后灰中硫的测定结果。从图 3 和 4 中可以得出,库仑滴定法测定煤中硫的分析时间小于测定灰中硫,煤中硫更容易释放。还可以得出用煤标定库仑测硫仪后,标灰 127 和 132 的测量值在不确定度的下限,而高硫含量灰 P1402 的测量值较标准值低 0.35%,超出了 P1402 的不确定度范围。因此,在煤标准物质标定库仑测硫仪后,灰及

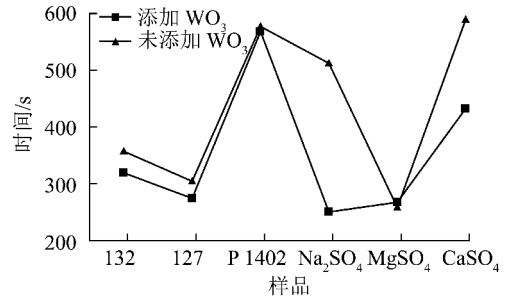


图 2 三氧化钨对库仑滴定法测定时间的影响
Fig. 2 Effect of WO₃ on time of coulometry

渣中硫的直接测定值会偏小,而且灰及渣中硫含量越高,影响越大。

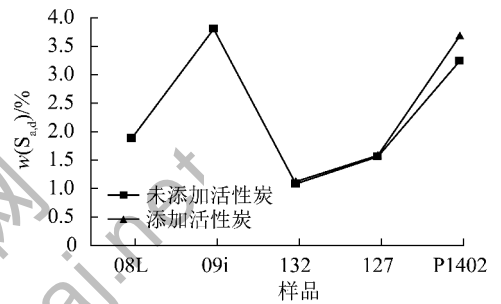


图 3 活性炭对库仑滴定法测定值的影响
Fig. 3 Effect of activated carbon on result of coulometry

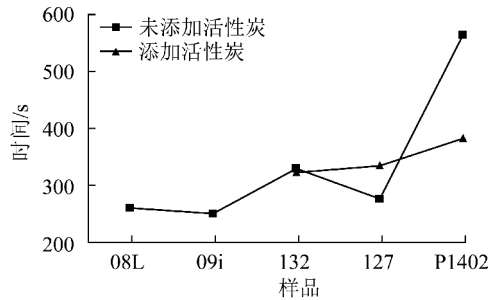
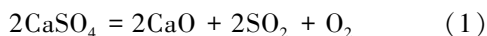
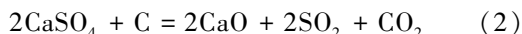


图 4 活性炭对库仑滴定法测硫时间的影响
Fig. 4 Effect of activated carbon on time of coulometry

从图 3 可以得出,在坩埚底部添加 0.1 g 活性炭后,127、132 和 P1402 的测定值较不添加活性炭时分别提高了 0.02%、0.04% 和 0.39%。说明在测定灰及渣中硫的过程中,底部添加 0.1 g 活性炭能促进灰中硫的释放,且随着灰中硫含量的增加促进作用越明显。添加活性炭后 127、132 和 P1402 三个样品的灰中硫测定值都在不确定度范围内。因此对于库仑滴定法测定灰及渣中硫(特别是高硫灰),可以采用煤标准物质标定库仑测硫仪后,底部添加活性炭法测定灰中硫。同时,添加活性炭后库仑滴定法测定灰中硫的分析时间也明显减少。惠君健^[12]在对煤灰中三氧化硫测定中指出硫酸钙特别难分解:



分解过程必须在 1 350 ~ 1 400 °C 才能进行完全。在有煤存在时,分解温度大大降低,在 950 °C 左右,发生如下反应



由于灰中没有碳的存在,若硫酸钙的含量较高时,灰样分解慢,甚至不能完全分解,造成测试失败。因此对于煤标准物质标定库仑测硫仪后,添加 0.1 g 的活性炭能有效改善灰中硫的测定值。

2.4 高温管式炉燃烧红外热导法测定灰中硫

图 5 为用煤标准物质(08L 和 09i) 标定 Leco 红外测硫仪后的结果分析。由图 5 可知,在红外测硫仪测定研磨后的样品 132、127 和 P1402 分别较研磨前增加 0.12%、0.03% 和 0.24%,高温管式炉燃烧红外热导法同库仑滴定法一样,对灰的粒径有着相同的要求。研磨后 132、127 和 P1402 的红外光谱法测定结果分别较标准值低 0.14%、0.3% 和 0.22%。说明煤标准物质标定红外测硫仪后,直接导致 3 种灰中硫的测定值都偏低,而且都超出标准值的不确定度。因此用煤标准物质标定红外测硫仪后,不适合直接测定灰中硫。另外从图 5 还可以得出,用煤标准物质做工作曲线时,红外光谱法对高硫灰 P1402 的测定结果优于库仑滴定法。但对于 132 和 127 标灰,库仑滴定法的测定结果优于红外光谱法。

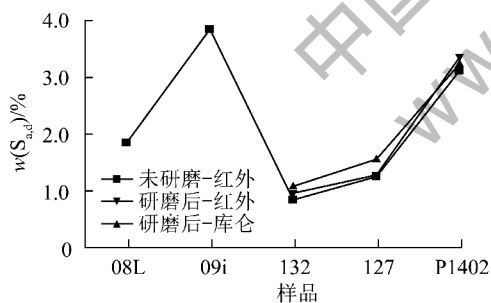


图 5 红外热导法和库仑滴定法对比

Fig. 5 The result of infrared spectroscopy and coulometry in coal calibration

3 结 论

1) 粒径对库仑滴定法和高温管式炉燃烧红外热导法测定灰及渣中硫有显著的影响,当粒径大于 0.1 mm 时,灰及渣中硫的测定值偏小,且对于高硫灰甚至要研细到 0.04 mm 以下时,库仑滴定法的测定结果才符合标准值的不确定度范围。对硫含量高于现有灰标准物质的高硫灰,可以通过增大灰标准

物质添加量的方法标定库仑测硫仪后准确测定。

2) 高硫灰中硫主要以 CaSO_4 形式存在,三氧化钨的催化作用主要体现在促进灰中硫酸钙的分解。库仑滴定法测定高硫灰的时间较煤中全硫和低硫灰长 200 s 以上,需延长库仑测硫仪的测定时间。

3) 煤标准物质标定的测硫仪直接测定灰中硫的结果偏低。对硫含量高于现有灰标准物质的高硫灰,还可以通过煤标准物质标定库仑测硫仪后,采用在坩埚底部添加活性炭法准确测定灰及渣中硫,添加活性炭能明显减少灰中硫的测定时间。

参考文献 (References):

- [1] 李英华. 煤质分析应用技术指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [2] 张志朋, 彭靖恺, 邹志勇. 煤中全硫测定方法的研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 43-46.
Zhang Zhipeng, Peng Jingkai, Zou Zhiyong. Determination of total sulfur in coal[J]. Clean Coal Technol, 2013, 19(6): 43-46.
- [3] 马春丽. 煤中全硫红外测定法与库仑滴定法测试结果比较[J]. 华北电力技术, 2012(11): 33-49.
Ma Chunli. Comparison of test results of total sulfur in coal with infrared determination and coulometric titration method[J]. North China Electric Power, 2012(11): 33-49.
- [4] 刘利平. 三氧化钨对库仑滴定法测硫的影响[J]. 科技资讯, 2013(33): 53-54.
Liu Liping. Effect of tungsten trioxide on determination of sulfur by coulomb titration[J]. Science Technology Information, 2013(33): 53-54.
- [5] 杨传伟, 蔡志丹. 测定煤灰成分的准确度探讨[J]. 能源技术与管理, 2009(4): 106, 124.
Yang Chuanwei, Cai Zhidan. Investigate the accuracy determination of ash content[J]. Energy Technology and Management, 2009(4): 106, 124.
- [6] 张 珍, 魏 宁, 李侃社, 等. 关于煤灰成分测定的影响因素探讨[J]. 煤质技术, 2013(6): 32-35.
Zhang Zhen, Wei Ning, Li Kangshe, et al. Discussion on influencing factors determination of coal ash[J]. Coal Quality Technology, 2013(6): 32-35.
- [7] 张国军, 吴少华, 刘玉强. 燃煤过程中二氧化硫的释放及控制技术[J]. 电站系统工程, 2001, 17(5): 295-297.
Zhang Guojun, Wu Shaohua, Liu Yuqiang. SO₂ Emission and control technology in coal combustion process[J]. Power System Engineering, 2001, 17(5): 295-297.
- [8] GB/T 1596—2005, 用于水泥和混凝土中的粉煤灰[S].
- [9] GB/T 18046—2000, 用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉[S].
- [10] 魏 宁, 党红艳, 康恩兴. 煤的排放硫检测方法初探[J]. 煤质技术, 2014(1): 30-32.

(下转第 39 页)

参考文献 (References):

- [1] 乌晓江,张忠孝,朴桂林,等. 高灰熔点煤加压气流床气化特性[J]. 燃烧科学与技术,2009,15(2):182-186.
Wu Xiaojiang, Zhang Zhongxiao, Piao Guilin, *et al.* Gasification characteristics of coal with high ash fusion temperature in lab-scale down-flow gasifier[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2009, 15(2): 182-186.
- [2] Collot Anne Gaelle. Matching gasification technologies to coal properties[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 65(3/4): 191-212.
- [3] 李振珠,李风海,马名杰,等. 高灰熔点煤灰熔融特性的可控调整研究进展[J]. 化学工程,2015,43(3):60-63,78.
Li Zhenzhu, Li Fenghai, Ma Mingjie, *et al.* Review on controllable adjustment of coal ash melting characteristics with high ash melting point[J]. Chemical Engineering (China), 2015, 43(3): 60-63, 78.
- [4] 李寒旭,陈方林. 配煤降低高灰熔融性淮南煤灰熔点的研究[J]. 煤炭学报,2002,27(5):529-533.
Li Hanxu, Chen Fanglin. Coal blending to reduce the ash fusion temperature of high fusability Huainan coal[J]. Journal of China Coal Society, 2002, 27(5): 529-533.
- [5] 胡世磊. 高灰熔点煤气化反应动力学研究[D]. 上海:上海交通大学,2013:29-30.
- [6] Kim Y J, Lee S H, Kim S D. Coal gasification characteristics in a downer reactor[J]. Fuel, 2001, 80(13): 1915-1922.
- [7] Lee J G, Kim J H, Lee H J. *et al.* Characteristics of entrained flow coal gasification in a drop tube reactor[J]. Fuel, 1996, 75(9): 1035-1042.
- [8] 娄 彤,张忠孝,周志豪. 贵州高灰熔点煤气化特性研究[J]. 煤炭转化,2015,38(1):27-32.
Lou Tong, Zhang Zhongxiao, Zhou Zhihao. Study on gasification characteristics of guizhou coal with high fusion temperature[J]. Coal Conversion, 2015, 38(1): 27-32.
- [9] 周志豪,张忠孝,娄 彤,等. 高灰熔点煤气化特性的实验研究[J]. 上海理工大学学报,2014,36(6):522-526,531.
Zhou Zhihao, Zhang Zhongxiao, Lou Tong, *et al.* Experimental study on gasification characteristics of high ash slag fusibility coal[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2014, 36(6): 522-526, 531.
- [10] 乌晓江,张忠孝,朴桂林,等. 高灰熔点煤高温下煤焦 CO₂/水蒸气气化反应特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(32): 24-28.
Wu Xiaojiang, Zhang Zhongxiao, Piao Guilin, *et al.* Experimental study on gasification reaction characteristics of chinese high ash fusion temperature coal with CO₂ and steam at elevated temperature[J]. Proceedings of The Chinese Society for Electrical Engineering, 2007, 27(32): 24-28.
- [11] 王 婧,张忠孝,金 晶,等. 中国典型煤种煤焦-水蒸气气化反应特性研究[J]. 上海理工大学学报,2009,31(2):139-144.
Wang Jing, Zhang Zhongxiao, Jin Jing, *et al.* Experimental study on gasification characteristics of Chinese typical high ash fusion temperature coal with steam[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2009, 31(2): 139-144.
- [12] 向银花,王 洋,张建民,等. 煤气化动力学模型研究[J]. 燃料化学学报,2002,30(1):21-26.
Xiang Yinhua, Wang Yang, Zhang Jianmin, *et al.* A study on kinetic models of char gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and technology, 2002, 30(1): 21-26.
- [13] 王 鹏,文 芳,步学朋,等. 煤焦与 CO₂ 及水蒸气气化反应的研究[J]. 煤气与热力,2005,25(3):1-6.
Wang Peng, Wen Fang, Bu Xuepeng, *et al.* Study on gasification reaction of coal char with CO₂ and water vapour[J]. Gas & Heat, 2005, 25(3): 1-6.
- [14] 周 静,周志杰,龚 欣,等. 煤焦二氧化碳煤气化动力学研究(I)等温热重法[J]. 煤炭转化,2002,25(4):66-69.
Zhou Jing, Zhou Zhijie, Gong Xin, *et al.* Study of char-CO₂ gasification (I) by isothermal thermogravimetry[J]. Coal Conversion, 2002, 25(4): 66-69.
- [15] 徐春霞. 煤焦与水蒸气及 CO₂ 共气化实验研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2008:49-51.
- ~~~~~
- (上接第33页)
- Wei Ning, Dang Hongyan, Kang Enxing. Discussion on emitted ability sulfur detection method in coal[J]. Coal Quality Technology, 2014(1): 30-32.
- [11] 曾 艳. 库仑法分析试样粒度对硫分测值的影响[J]. 洁净煤技术,2011,17(5):90-92.
Zeng Yan. Influence of sample particle size on sulfur measured value by coulometry[J]. Clean Coal Technol, 2011, 17(5): 90-92.
- [12] 惠君健. 对煤灰中三氧化硫测定的探讨与尝试[J]. 煤质技术,2008(5):40-41.
Hui Junjian. Discussion on the determination of the sulphur trioxide in coal ash[J]. Coal Quality Technolog, 2008(5): 40-41.
- [13] 范志斌,于文涛,武玉霞,等. 库仑法测硫优缺点分析及改进措施论述[J]. 煤质技术,2012(4):43-49.
Fan Zhibin, Yu Wentao, Wu Yuxia, *et al.* Discussion on the improvement measures and the advantages and disadvantages analysis of sulfur content determination by coulomb method[J]. Coal Quality Technology, 2012(4): 43-49.
- [14] DL/T 567.7—2007,火力发电厂燃料试验方法 第7部分:灰及渣中硫的测定和燃煤可燃硫的计算[S].
- [15] 孙洪宾,成 立,王 英,等. 库仑滴定法在煤灰分测硫中的应用研究[J]. 科技传播,2011(18):147.
Sun Hongbin, Cheng Li, Wang Ying, *et al.* Application of coulometric titration method determination of total sulfur in ash[J]. Applied Technology, 2011(18): 147.