Clean Coal Technology

新型煤化工技术与产业化应用特刊

【编者按】2015年,能源局印发《煤炭清洁高效利用行动计划(2015—2020年)》,指出:"煤炭 是我国的主体能源和重要工业原料,近年来,煤炭工业取得了长足发展,煤炭产量快速增长, 生产力水平大幅提高,但煤炭利用方式粗放、能效低、污染重等问题没有得到根本解决。"改 造提升传统煤化工产业,稳步推进新型煤化工产业发展,是实现煤炭清洁高效利用的重要途 径。煤化工产业经过30多年的科技攻关和技术积累,在产业关键技术攻关,重大装备自主 化研制,产品品种开发和生产规模扩大等方面,都取得了突破性进展。大力发展新型煤化工 产业,不仅可生产煤制油气,补充国家油气供应;还可生产煤制烯烃、煤制乙二醇等紧缺化工 品,增强我国化工原材料的自主供应能力;同时可拓展煤炭利用空间,促进煤炭行业转型升 级,推动煤炭高效洁净转化,减少散煤燃烧污染。为系统性地报道新型煤化工领域的科研成 果及技术现状,我刊组织了"新型煤化工技术与产业化应用"特刊,总结和凝练了科研院所、 高等院校以及技术工程服务企业近年来在低阶煤分级分质利用、煤制油、煤制天然气、煤基 化学品、煤洁净燃烧、煤油共炼、煤化工"三废"处理与利用等新型煤化工技术及产业化应用 方面取得的创新性成果,以期依靠科技进步,有效促进我国新型煤化工产业的发展。

高硫煤高温燃烧固硫试验研究

杨巧文,郭 玲,郭宋江,袁金沙,王 (中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:为了研究高硫煤的高温燃烧特性,采用 Ca(OH),作为主固硫剂,镁助剂、锰助剂、铁助剂和钠 助剂为固硫助剂,选用全硫含量为4.04%的攀枝花高硫煤为研究对象,在最佳钙硫物质的量比为1.7 的条件下,采用 X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线荧光分析仪(XRF)对固硫灰渣进行表征,揭示固硫产 物的生成机理,进而得出固硫灰渣与固硫率的关系,采用热重分析法对煤样的燃烧特性和反应动力学 进行分析研究。结果表明,固硫率与固硫灰渣中SO。含量呈正相关,与Ca/S物质的量比呈负相关。 添加剂的加入使煤样的燃点略有提高,燃烧由一段燃烧变成两段燃烧,煤样燃烬时间缩短。通过对煤 样低温段和高温段的动力学分析发现,燃烧速率随平均表观活化能的增大而增大,添加剂的加入使煤 样的整体燃烧性能提高。

关键词:高硫煤;燃烧固硫;固硫剂;添加剂;燃烧特性;动力学参数

中图分类号:TQ534.9 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)05-0001-06

Sulfur-fixing experiment of high-sulfur coal combustion at high temperature

YANG Qiaowen, GUO Ling, GUO Songjiang, YUAN Jinsha, WANG Xin

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

收稿日期:2016-04-18;责任编辑:孙淑君 **DOI**:10. 13226/j. issn. 1006-6772. 2016. 05. 001

基金项目:"十一五"国家科技支撑计划重点资助项目(2006BAF02A15-08-03)

作者简介:杨巧文(1963 —),女,浙江台州人,教授,博士,博士生导师,研究方向为煤炭深度脱灰脱硫,超净煤制备,精细水煤浆制备,煤炭固硫与 煤有关的仪器分析。E-mail:abcyqw@sina.com

引用格式:杨巧文,郭 玲,郭宋江,等. 高硫煤高温燃烧固硫试验研究[J]. 洁净煤技术,2016,22(5):1-6.

YANG Qiaowen, GUO Ling, GUO Songjiang, et al. Sulfur-fixing experiment of high-sulfur coal combustion at high temperature [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5):1-6.

Abstract: In order to study the combustion characteristics of high-sulfur coal at high temperature, Ca(OH)₂ was selected as the main sulfur-fixing agent, Mg additive, Mn additive, Fe additive and Na additive were selected as sulfur-fixing additives and typical Panzhihua high -sulfur coal was selected as the research object, the content of total sulfur of Panzhihua coal was 4.04%. Through the experiment, the best mole ratio of Ca/S was 1.7. The sulfur-fixing ash of coal combustion was characterized by X-ray diffractometer (XRD) and X-ray fluorescence analyzer (XRF). The results revealed the formation mechanism of sulfur-fixing products, then drew the relationship between sulfur-fixing ash and sulfur-fixing efficiency. It was found that the sulfur-fixing efficiency was positively correlated with SO₃ content and negatively correlated with the mole ratio of Ca/S in the sulfur-fixing ash. The combustion characteristic and kinetic analysis of coal samples were investigated with thermal gravity analysis method. The results showed that the ignition temperature of coal samples was all improved slightly with adding additives. The combustion process became into two-section combustion and the burning time was shortened. Through kinetic analysis of coal samples at low-temperature and high-temperature, it was found that the burning rate of coal samples were increased along with the increase of the average apparent activation energy, and the whole combustion performance of coal samples was improved when adding additives.

Key words: high-sulfur coal; sulfur-fixing of coal combustion; sulfur-fixing agent; additives; combustion characteristic; kinetic parameter

0 引 言

能源短缺和环境污染已成为全球性的两大问 题,严重威胁着人类的生存和健康。煤炭是不可 替代的一次性能源,我国煤炭消费量的80%以上 直接用于燃烧,燃煤是大气环境中污染物 SO,主 要的来源,高硫煤燃烧产生的 SO。对大气污染程 度更严重[1-2]。煤炭传统利用方式效率低且环境 破坏严重,煤炭清洁利用是减少 SO。污染的必要 选择[3]。国内外使用的燃煤固硫技术大致包括燃 烧前、燃烧中和燃烧后脱硫3种[4-6]。目前,燃烧 中固硫技术在我国发展的较为成熟,已达到产业 化。固硫添加剂的种类很多,加入添加剂对固硫 反应有不同程度的促进作用[7]。王淑勤等[8]研究 纳米 TiO, 对固硫剂 CaCO, 的影响, 结果表明, 加 入纳米 TiO, 后可促进 CaCO, 热分解成反应活性高 的 CaO 分子,同时催化 SO2 转化成 SO3,充分反应 后的产物抑制了固硫产物 CaSO, 的分解,提高了 燃煤固硫效果。谌伦建等[9]采用扫描电子显微镜 研究固硫剂的微观结构,结果表明,化合物 CaCl, 和 MgCl。中碱金属离子的扩散迁移导致固硫剂 CaO 晶体结构改变,连通性变好,固硫率有所提 高。唐海香等[10]研究添加剂对 CaCO、固硫效果 的影响,结果表明,添加剂 Al,O,的加入可形成不 易分解的三元化合物 3CaO·3Al,O,·3CaSO4 复 盐包裹在固硫产物表面,抑制了固硫产物的高温 分解,提高了燃煤固硫率。但是以上添加剂对燃 煤固硫效果的研究中,较少涉及对高硫煤固硫效 果的研究,因此,笔者选用全硫含量为4.04%高硫 攀枝花煤为研究对象,选取 Ca(OH)。作为主固硫 剂^[11-12],在空气气氛下,通过试验得出最佳钙硫比,并利用 XRD 和 XRF 对固硫灰渣进行表征,揭示固硫产物的生成机理,进而得出固硫灰渣与固硫率的关系,同时采用热重分析法对煤样的燃烧特性和反应动力学进行分析研究。

1 试 验

1.1 试验材料及方法

本试验选用的煤样为攀枝花高硫煤,其 $M_{\rm ad}$ 、 $A_{\rm ad}$ 、 $V_{\rm ad}$ 、 $FC_{\rm ad}$ 、w ($S_{\rm t,d}$) 分别为 0.74%、23.71%、5.64%、70.09%、4.04%。选用 Ca (OH)₂ 作为主固硫剂,镁助剂、锰助剂、铁助剂和钠助剂为固硫助剂。煤样磨成粉末状,过 0.074 mm 筛子,放在广口瓶中备用。将准备好的煤样装于瓷舟中,提前约 30 min 打开高温燃烧管式炉使其升温到 1 000 $^{\circ}$ C,待炉温稳定后,将瓷舟送入高温燃烧管式炉中段进行燃烧。同时以一定的气流量鼓入空气使其燃烧 20 min 后取出,待冷却后,收集灰渣,置于封闭干燥器中备用。

1.2 高硫煤钙硫比的确定

通过试验得到攀枝花高硫煤自身的固硫率为13.75%,固硫率较低。本试验添加适量的固硫剂Ca(OH)。进行固硫试验,分别选取Ca/S物质的量比(Ca/S)为1.3、1.5、1.7、1.9,测定不同Ca/S时的固硫率,得出最佳Ca/S。Ca/S对燃煤固硫率的影响如图1所示。

由图 1 可知,随着固硫剂 Ca(OH)₂ 的增加,燃煤固硫率呈现先增加后降低的趋势,当 Ca/S=1.7 时,固硫率达到最大,故本试验选定 Ca/S=1.7 为最佳试验条件。

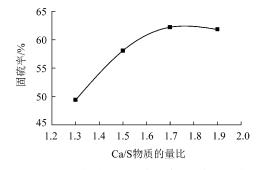


图 1 Ca/S 物质的量比对燃煤固硫率的影响 Fig. 1 Effect of Ca/S on the sulfur-fixing efficiency

试验结果与分析

2.1 高硫煤固硫灰渣的表征

在 Ca/S 为 1.7 的条件下,将原煤及添加不同添加剂的煤样在通入稳定空气且温度为 1 000 $^{\circ}$ 的高温管式炉中灼烧 20 min 后取出,灰渣冷却至室温后,用玛瑙研钵分别将煤样 YM:原煤、S1:原煤 + Ca(OH)₂、S2:原煤+Ca(OH)₂+5% 钠助剂、S3:原煤+Ca(OH)₂+5% 镁助剂、S4:原煤+Ca(OH)₂+复合助剂、S5:原煤+Ca(OH)₂+5% 铁助剂和 S6:原煤+Ca(OH)₂+5% 锰助剂的灰渣充分研磨至 0.05 mm以下,保持干燥状态备用。

2.1.1 高硫煤固硫灰渣的 XRD 表征

用 XRD 对上述燃煤固硫灰渣进行分析^[13-14] 可知,攀枝花煤灰中的晶体矿物质主要有硬石膏(CaSO₄)、石英(SiO₂)、钙铝黄长石(Ca₂Al₂SiO₇)、赤铁矿(Fe₂O₃)。其中 CaSO₄ 的衍射峰强度要比其他物相的衍射峰强度高而尖,说明产物晶型良好,反应生成的晶体相对含量较其他晶体要高。其次为Ca₂Al₂SiO₇ 和 SiO₂ 衍射峰的强度,Fe₂O₃ 的衍射峰强度则最弱。在燃烧过程中,煤中存在的黄铁矿(FeS₂)氧化生成了赤铁矿。大部分 Ca 以硬石膏的形式存在于攀枝花煤灰中,小部分 Ca 存在于钙铝黄长石中。

2.1.2 高硫煤固硫灰渣的 XRF 表征

用 XRF 对上述燃煤固硫灰渣进行分析^[15-16], 得到不同煤样灰渣中氧化物含量,如图 2 所示。

从图 2 可知,固硫添加剂的加入对攀枝花煤灰的矿物质组成产生影响,其中 SiO_2 和 CaO 含量的变化最为显著,其次是 Al_2O_3 。结合 XRD 分析结果,灰渣中存在大量的钙铝黄长石($Ca_2Al_2SiO_7$),说明添加剂的加入促进了反应 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CaO \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的进行,使部分 $CaO \setminus SiO_2$ 和

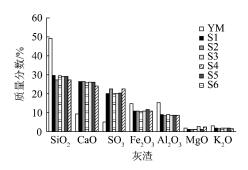


图 2 不同煤样灰渣中氧化物含量

Fig. 2 Oxide contents of different coal sample ash

 Al_2O_3 以 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的形式存在。生成的钙铝黄长石包裹固硫产物 $CaSO_4$ 晶体表面,抑制了其高温分解,提高了固硫效果。XRF 进一步分析发现, SO_3 含量可以大致反映固硫灰渣中的 $CaSO_4$ 含量,即 SO_3 含量越高,固硫率越高;通过计算发现,灰渣中 Ca 与 S 的物质的量比越小, Ca (OH)。的利用率越高,固硫率越高。

2.2 热重试验

热重分析法是一种分析煤燃烧特性的高效方法^[17-18],为研究固硫剂对煤样的固硫效果,需要掌握煤种的热解特性。在 Ca/S 为 1.7 的情况下,选用 美国 Dupont 公司的热分析仪对煤样 YM、S1、S2、S3 和 S4 进行热重分析试验。

2.2.1 原煤的燃烧特性分析

热分析的试验条件为: 煤粉粒度小于 0.074 mm,升温速率为 20 ℃/min,空气流量为 60 mL/min,工作温度 $25 \sim 900 \text{ } ℂ$,得到的原煤燃烧特性曲线如图 3 所示。

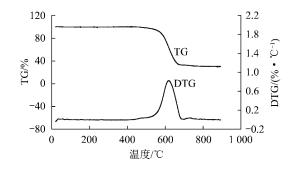


图 3 原煤的热重特性曲线

Fig. 3 Thermal gravity characteristics curve of raw coal

由图 3 可知,原煤的一次微分(DTG)曲线上出现一个峰,即原煤为一段燃烧。在 200 ℃以前,煤样有一个失水过程,失水量为 0.5%。在燃点之前,由于煤样发生缓慢的氧化反应,曲线降低幅度很平缓。当温度达到燃点 618 ℃时,燃烧反应最为剧烈,TG

曲线上有一次非常明显的失重过程,在对应的 DTG 曲线上,出现一个高峰,此时样品的失重速率最大, 煤粉基本上转化为灰渣,失重量达到 67.6%,之后失重曲线继续下降,800 ℃以后,失重曲线几乎不再下降,趋于平缓,对应 DTG 曲线变化也趋于 0,燃烧基本结束。

2.2.2 添加不同助剂煤样的燃烧特性分析

煤样中添加不同的固硫剂对燃煤固硫效果的影响不同, Ca/S 为 1.7, 相同热分析条件下, 对上述 S1、S2、S3、S4 煤样进行燃烧特性试验, 图 4 为不同助剂下煤样的燃烧特性曲线。YM、S1、S2、S3、S4 煤样的燃点, 最大失重温度以及

燃烧残余量等见表1。

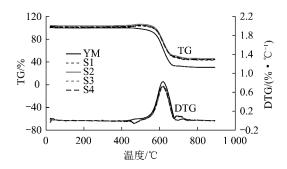


图 4 不同添加剂下煤样的热重特性曲线

Fig. 4 The thermal gravity characteristics curve of coal samples with different additives

表 1 煤的燃烧过程参数

Table 1 Combustion parameters of coals

煤样	燃烧失重开 始温度/℃	燃烧失重结 束温度/℃	最大失重速率/ (mg·min ⁻¹)	最大失重 温度/℃	燃点/℃	燃烧残余 量/%	稳燃指数 S/10 ⁶	可燃指数 C/10 ³
YM	546	736	0. 889	618	575	30. 3	2. 072	1. 263
S1	579	726	0. 795	621	583	42. 5	2. 141	1. 311
S2	580	732	0. 821	619	581	42. 5	2. 181	1. 332
S3	575	728	0. 811	616	580	42. 9	2. 140	1. 300
S4	576	727	0. 795	618	581	43. 9	2. 139	1. 304

由图 4 可知, S1、S2、S3、S4 煤样的燃烧过程相似,大致分为干燥、挥发分的释放燃烧以及固定碳的燃烧3 个阶段。燃烧过程的特点.① 从 25 ℃程序升温到 400 ℃,为脱水脱气阶段,此阶段曲线下滑趋势比较平缓;在 450~500 ℃,由于煤粉的内外表面对氧气的物理吸附和化学吸附造成 TG 曲线呈略微上升趋势。② 500~750 ℃为燃烧阶段,此阶段的DTG 曲线上出现 2 个放热峰,先是挥发分燃烬,后是固定碳燃烧,此时失重明显,TG 曲线迅速下降,750 ℃以后保持平缓状态不再发生变化。因此,当原煤加入添加剂后燃烧放热由一段燃烧变成两段燃烧,且第二段燃烧在较高温度下。

由表1可知,煤样在加入不同助剂后,其固硫灰渣的量呈现明显升高的趋势,说明添加剂的加入提高了固硫率。正是由于这种特性,循环流化床等反应装置负荷会大大增加,这正是高硫煤固硫燃烧过程中迫切需要解决的难题。随着不同添加剂的加入,煤样的燃点也略有提高,煤粉的最大失重速率降低。燃烧失重的结束温度整体向低温段移动,说明添加剂可缩短煤样的燃烬时间,提高单位时间内煤中有机质的燃烧速率。通过进一步计算可知,加入

不同添加剂,可燃指数 C、稳燃指数 S 均有所增大,说明添加剂的加入对煤样的着火性能以及燃烧稳定性能产生积极作用。

2.3 燃烧反应动力学分析

活化能可以对煤的着火性能进行精准描述,所以从活化能的角度分析煤样燃烧时的反应动力学。煤炭燃烧反应速率常数^[19]由 Arrhenius 公式得出,采用 Coats-Redfern 积分法^[20]对燃烧的总反应方程积分可得到下式

$$\ln \left\lceil \frac{-\ln(1-a)}{T^2} \right\rceil = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

式中, α 为失重转化率;T 为热力学温度,K;A 为频率因子, min^{-1} ;R 为气体常数; β 为升温速率,K/min;E 为活化能,kJ/mol。

以各煤样的热重曲线为基础的动力学计算可知,取反应级数n=1能对煤粉燃烧反应过程进行很好的描述。基于此,按照最小二乘法和线性回归法线性拟合出不同煤样在低温段和高温段的拟合直线方程,由直线的斜率和截距可以求得反应活化能E和频率因子A及其他燃烧动力学的相关因子,具体见表2。

Table 2 Dynamics related factors of coal combustion											
煤样	温度/℃	拟合直线方程	A/ min ⁻¹	线性相关系数	E/ (kJ·mol ⁻¹)	燃烧质量损 失比例/%	表观活化能/ (kJ・mol ⁻¹)	平均燃烧速率/ (mg・min ⁻¹)			
YM	575 ~ 618	$y = -25 \ 469x + 14.677$	1. 20×10 ¹²	0. 999 7	211. 75	37. 69	147. 8	0. 364			
1 1/1	618 ~ 658	y = -21 697x + 10.4766	4. 81×10 ⁹	0. 999 4	180. 39	37. 69					
S1	583 ~ 621	y = -33796x + 23.823	1. 49×10 ¹⁶	0. 999 2	280. 98	37. 67	178. 46	0. 387			
51	621 ~661	y = -21 769 + 10.3824	1. 13×10 ⁹	0. 997 4	180. 99	38. 63					
S2	581 ~618	y = -35712x + 26.068	1. 49×10 ¹⁷	0. 998 8	296. 91	36. 82	182. 39	0. 372			
52	618 ~ 658	$y = -22 \ 082x + 10.779 \ 0$	8. 63×10 ⁸	0. 997 1	183. 59	39. 8					
S3	581 ~619	y = -32 584x + 22.562	4. 07×10 ¹⁵	0. 999 6	270. 9	37. 06	167. 81	0. 378			
33	619 ~ 659	<i>y</i> = −21 249 <i>x</i> +9. 878 2	5. 62×10 ⁸	0. 996 6	176. 66	38. 16					
S4	580 ~ 616	y = -33 996x + 24.207	2. 20×10 ¹⁶	0. 999 4	282. 64	35. 17	170. 31	0. 379			
34	616 ~ 656	y = -21.622x + 10.309.3	6 39×10 ⁸	0 997 0	179 77	39 44					

表 2 煤燃烧动力学的相关因子
Table 2 Dynamics related factors of coal combustion

从表 2 可以看到,在燃烧反应低温段, Arrhenius 曲线斜率在加入主固硫剂 Ca(OH),和其他助 剂后明显增大,主要是煤样中的气态挥发分参与 燃烧,添加剂能够增强挥发分的释放,使其短时间 释放完全,集中燃烧,反应的活化能 E 升高;反应 燃烧高温段,主要是固定碳参与燃烧,大部分添加 剂的加入使反应的活化能 E 降低,其中镁助剂的 加入对煤样低温段燃烧活化能影响较小,但是降 低了高温段固定碳燃烧时的活化能,改善了煤样 的燃烧特性。活化能 E 比频率因子 A 对反应速率 的影响大,随着助剂的加入,煤样的表观活化能均 有所增大,S1、S2 的表观活化能均高于 YM 原煤的 表观活化能,差值由大到小依次为:S2、S1、S4、S3。 煤样的平均燃烧速率呈增长的趋势,燃烧速率随 平均表观活化能的增大而增大,表明添加剂的加 入使煤样的整体燃烧性能提高。

3 结 论

- 1)在试验温度 1 000 ℃的条件下,以 $Ca(OH)_2$ 为主固硫剂,当 Ca/S 为 1.7 时,攀枝花高硫煤的燃烧固硫效果最佳,固硫率最大。
- 2)通过对煤样灰渣的 XRD 和 XRF 分析可知, 煤灰渣中含量较多的晶体有 $CaSO_4$ 、 $Ca_2Al_2SiO_7$ 、 Fe_2O_3 和 SiO_2 ,大部分的 Ca 是以硬石膏 $CaSO_4$ 的形 式存在于攀枝花煤灰中,小部分 Ca 存在于钙铝黄 长石中。生成的钙铝黄长石包裹在固硫产物 $CaSO_4$

晶体表面,抑制了其高温分解,提高了固硫率。不同助剂对煤灰成分的影响不同,SiO₂ 和 CaO 含量的变化最为显著,其次是 Al_2O_3 ,进一步分析得出,SO₃ 的含量越高,固硫率越高,且通过计算发现,灰渣中 Ca与 S 的物质的量比越小,Ca(OH)₂ 的利用率越高,固硫率越高。

- 3)对试验中具有代表性的煤样进行热重分析,结果表明,加入助剂,燃烧由一段燃烧变成两段燃烧,煤样的燃点均略有提高,燃烧失重的结束温度整体向低温段移动,煤样燃烬时间缩短,可燃指数 C、稳燃指数 S 均有所增大,这表明煤粉的燃烧越稳定,在一定时间内其燃烬性能也越好,燃烧速率变大,单位时间内有机质燃烧量越多,其对应的发热量就会越高。
- 4)对热重特性曲线进行反应动力学分析可知, 在燃烧反应低温段,主要是煤样中的气态挥发分参 与燃烧,助剂的加入使挥发分释放更容易,活化能 *E* 升高;反应燃烧高温段,主要是固定碳参与燃烧,加 人添加剂后,活化能 *E* 降低,其中镁助剂改善煤样 燃烧性能效果最明显。燃烧速率随平均表观活化能 的增大而增大,表明添加剂的加入使煤样的整体燃 烧性能提高。

参考文献 (References):

[1] 邵中兴,李洪建. 我国燃煤 SO₂ 污染现状及控制对策[J]. 山西 化工,2011,31(1):46-48.

- Shao Zhongxing, Li Hongjian. Status and control counter measure of sulfur dioxide pollution from coal burning in China [J]. Shanxi Chemical Industry, 2011, 31(1):46-48.
- [2] 史江峰, 雒昆利. 韩城矿区高硫煤脱硫固硫可行性研究[J]. 西安科技学院学报,2000,20(4):325-328.

 Shi Jiangfeng, Luo Kunli. The feasibility research of sulfur absorption and fixation for high-sulfur coal in Hancheng mining area [J]. Journal of Xi´an University of Science & Technology,2000,20(4):325-328.
- [3] 赵剑峰. 低碳经济视角下煤炭工业清洁利用分析及政策建议 [J]. 煤炭学报,2011,36(3):514-518.

 Zhao Jianfeng. Analysis and policy recommendation on coal industry clean-using from the perspective of low-carbon economy[J].

 Journal of China Coal Society,2011,36(3):514-518.
- [4] 袁基刚,许景媛. 燃煤固硫技术研究现状[J]. 中国井矿盐, 2008,39(6):31-33. Yuan Jigang, Xu Jingyuan. The status quo of the study on sulfur immobilization technology in coal[J]. China Well and Rock Salt, 2008,39(6):31-33.
- [5] 徐 辉,党红艳. 煤炭脱固硫技术现状及试验探讨[J]. 能源环境保护,2012,26(3):48-50.

 Xu Hui, Dang Hongyan. High sulfur coal and sulfur removal technology and experimental study[J]. Energy Environmental Protection,2012,26(3):48-50.
- [6] 袁 鉴. 煤炭脱硫技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4):99-103.

 Yuan Jian. Research progress of coal desulfurization[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4):99-103.
- [7] 张晓宇,薛守洪. 燃煤固硫剂研究进展[J]. 广东化工,2011,38(5):39.

 Zhang Xiaoyu, Xue Shouhong. Progress of experimental development on fixed-sulfur sorbents during coal combustion[J]. Guangdong Chemical Industry,2011,38(5):39.
- [8] 王淑勤,张晓杰. 纳米添加剂对燃烧固硫影响特性研究[J]. 热力发电,2013,42(7):38-43.
 Wang Shuqin, Zhang Xiaojie. Effect of nano-additive on desulfurization during coal combustion [J]. Thermal Power Generation, 2013,42(7):38-43.
- [9] 谌伦建,张佳丽,李小军,等. 固硫剂微观结构的研究[J]. 煤炭学报,2003,28(4):428-432.
 Chen Lunjian, Zhang Jiali, Li Xiaojun, et al. Study on macrostructure of sulfur-fixing agents[J]. Journal of China Coal Society, 2003,28(4):428-432.
- [10] 唐海香,张荣光,张荣曾,等. 添加剂对 CaCO₃ 固硫效果的影响[J]. 中国安全科学学报,2006,16(5):117-122.

 Tang Haixiang, Zhang Rongguang, Zhang Rongzeng, et al. Effects of additives on CaCO₃ desulphurization[J]. China Safety Science Journal,2006,16(5):117-122.
- [11] 杨明平,罗 娟. Fe₂O₃ 改性电石渣高温固硫性能的研究 [J]. 煤化工,2008(4):19-22. Yang Mingping, Luo Juan. Research on the sulfur-fixing using

- Fe_2O_3 modified carbide line under high temperature condition [J]. Coal Chemical Industry, 2008(4):19–22.
- [12] 刘盛余,能子礼超,邱 伟,等. 喷淋塔中电石渣烟气脱硫工艺过程的研究[J]. 煤炭学报,2011,36(6):1011-1015.

 Liu Shengyu, Nengzi Lichao, Qiu Wei, et al. Flue gas desulfurization process by carbide slag in spray tower[J]. Journal of China Coal Society,2011,36(6):1011-1015.
- [13] 文金浩,薛 娇,张 磊,等. 基于 XRD 分析长焰煤润湿性与 其灰分的关系[J]. 煤炭科学技术,2015,43(11):83-86. Wen Jinhao, Xue Jiao, Zhang Lei, et al. Analysis on relationship between wettability and ash of long flame coal based on X-ray diffraction experiment[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(11):83-86.
- [14] 姚妮娜,张 平,康 明,等. NaOH 激发对固硫灰微观结构的影响[J]. 人工晶体学报,2013,42(6):1208-1213.
 Yao Ni'na,Zhang Ping,Kang Ming,et al. Influence of NaOH activation on microstructure of circulating fluidized bed combustion fly ashes[J]. Journal of Synthetic Crystals,2013,42(6):1208-1213.
- [15] 李嘉艳,王重华,宁 平,等. 不同颗粒粒径灰渣中磷和硫的分布[J]. 中南大学学报(自然科学版),2014,45(3):989-996.

 Lí Jiayan, Wang Zhonghua, Ning Ping, et al. Distribution of sulphur and phosphous compound in different particle sizes combus-

tion ashes[J]. Journal of Central South University (Science and

[16] 贾立宇,史玉芳,李大勇,等. X 射线荧光光谱法测定土壤中主、次、微量元素[J]. 贵州地质,2009,26(1):65-72.

Jia Liyu, Shi Yufang, Li Dayong, et al. Determination of major, minor and trace elements in the soil sample by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Guizhou Geology,2009,26(1):65-72.

Technology), 2014, 45(3):989-996.

- [17] Kok M V, Ramir M R. Pyrolysis and combustion studies of fossil-fuels by thermal-analysis methods [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995, 35(2):145-156.
- [18] Tambhankar S C, Hasatani M, Wen C Y. Kinetic study on the reactions involved in hot gas desufurization using a regenerable iron oxide sorbent-III reductions of sulfided sorbent with steam and steam-air mixtures [J]. Chemical Engineering Science, 1985, 40(7):1019-1025.
- [19] 钱路新,赵丽梅,闻 全. 燃煤固硫燃烧特性及动力学研究 [J]. 煤炭转化,2005,28(4):43-49.

 Qian Luxin, Zhao Limei, Wen Quan. Study on the combustion characteristic and kinetic parameter of coal combustion sulfur-fixing[J]. Coal Conversion,2005,28(4):43-49.
- [20] 刘 辉,吴少华,赵广播,等. 煤粉粒度对元宝山褐煤燃烧特性的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2008,40(3):419-422. Liu Hui, Wu Shaohua, Zhao Guangbo, et al. Influence of coal particle size on the combustion characteristics of Yuanbaoshan lignite [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(3): 419-422.