

烟气分析法测试燃煤 SO₂ 释出量的研究

张凝凝^{1 2 3} 邵 徇^{1 2 3} 罗隽飞^{1 2 3} 姜 英^{1 2}

(1. 煤炭科学研究总院, 北京 100013; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工研究分院, 北京 100013;
3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘 要: 为了有效控制 SO₂ 的排放量, 有必要研究不同温度下燃煤排放 SO₂ 含量的测试方法。介绍了烟气分析法用于测试燃煤可释出 SO₂ 含量时的试验方法, 其中包括间歇式烟气分析法和连续式烟气分析法。通过分析烟气分析法的精确度及重现性, 分析该方法的优缺点, 并验证其可行性。结果表明: 烟气分析法的精确度和重现性不佳, 但是可以及时反映燃煤排放 SO₂ 的真实情况。因此在完善测试装置后, 烟气分析法作为燃煤 SO₂ 的测试方法值得进一步深入研究。

关键词: 烟气分析法; 间歇式; 连续式; 燃煤; 二氧化硫释出量

中图分类号: X701.3; TD849 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)05-0116-04

Determination of SO₂ emissions from coal combustion by flue gas analysis method

ZHANG Ningning^{1 2 3}, SHAO Xun^{1 2 3}, LUO Yunfei^{1 2 3}, JIANG Ying^{1 2}

(1. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: To control the SO₂ emissions content from coal combustion effectively, it was necessary to investigate the testing methods at different temperatures. Introduced intermittent and continuous flue gas analysis methods. Through analyzing the accuracy and reproducibility of flue gas analysis method, the feasibility was discussed. Meanwhile the advantages and disadvantages of the method was analyzed. The accuracy and reproducibility of flue gas analysis method is uptight while it could reflect the real SO₂ emissions timely. So after improving the testing equipment, it's necessary to further study the flue gas analysis method.

Key words: flue gas analysis method; intermittent; continuous; coal combustion; SO₂ emission

0 引 言

煤中硫经过高温燃烧生成 SO₂ 和少量 SO₃, 煤炭燃烧向大气中排放大量的 SO₂, 对环境造成污染^[1-5]。对燃煤 SO₂ 释出量的准确测定是有效控制其释出的基础和前提。燃煤可释出 SO₂ 含量是指煤在一定温度下燃烧过程中排放的 SO₂ 量^[6]。本文中燃煤可释出 SO₂ 含量用 S_{e,μ}(%) 表示, 特指一定温度下燃烧试样所排放的气体中含有 SO₂ 的质量分数。

目前测定煤燃烧后气体中的 SO₂ 含量的方法主要有电化学法、化学滴定法和烟气分析法^[7-12]。电化学法主要测试仪器为库伦定硫仪, 利用电位平衡的原理测试燃煤排放 SO₂ 含量。化学滴定法主要根据酸碱滴定原理, 排放出的气体中 SO₂ 被 H₂O₂ 溶液吸收生成硫酸溶液, 利用 NaOH 溶液滴定从而确定燃煤排放出 SO₂ 含量。现行国家标准煤中全硫测定方法中的库伦滴定法和高温燃烧中和法就是分别依据电化学法和化学滴定法的原理制定的^[13]。烟气

收稿日期: 2014-07-21; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.05.029

基金项目: 质检公益性行业科研专项资助项目(201210227)

作者简介: 张凝凝(1984—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 助理研究员, 主要从事煤炭检验和相关标准制定工作。E-mail: 52860632@qq.com

引用格式: 张凝凝, 邵 徇, 罗隽飞, 等. 烟气分析法测试燃煤 SO₂ 释出量的研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(5): 116-119.

ZHANG Ningning, SHAO Xun, LUO Yunfei et al. Determination of SO₂ emissions from coal combustion by flue gas analysis method[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 116-119.

分析法是利用烟气分析仪实时监测烟气中 SO₂ 的浓度、长时间保存测试数据并对测试数据进行查询,通过监测到的 SO₂ 浓度计算燃煤排放 SO₂ 含量的一种测试方法。烟气分析法的检测数据与碘量法有较好的相关性和可比性,因此可以用烟气分析法测试燃煤可释出 SO₂ 含量。GB 13271—2001《锅炉大气污染物排放标准》中,锅炉排放烟气中 SO₂ 浓度的测试就是由连续监测的烟气分析仪测试完成的^[14]。电化学法测试燃煤排放硫含量优点为测试时间相对较短,测试结果较为精确;缺点为由于取样量少,样品代表性不佳^[15]。化学滴定法测试燃煤排放硫含量优点为测试结果较为精确,缺点为测试需要配制多种特定溶液和指示剂,滴定操作较为繁琐^[16]。烟气分析法较前 2 种方法的优势在于烟气分析仪的 SO₂ 传感器灵敏便携,可以实时测定 SO₂ 浓度,从而做到在线监测 SO₂ 的析出以便控制试验进度。因此烟气分析法的应用越来越普遍^[17-18]。

本文讨论了烟气分析法应用于实验室分析测试时 2 种方法,即间歇式烟气分析法和连续式烟气分析法。烟气分析仪的仪器型号 KM9106 型烟气分析仪,烟气温度 0~600℃,测试精度为 ±1.0℃。测试 SO₂ 体积分数 0~5000×10⁻⁶,测试精度 ±5%。

1 试验部分

1.1 间歇式烟气分析法测试燃煤 SO₂ 释出量

1) 方法原理和试验装置。间歇式烟气分析法是利用管式燃烧炉,每次燃烧一定质量的煤样,测试计算煤样完全燃烧所排放出的 SO₂ 总量。试验装置如图 1 所示。

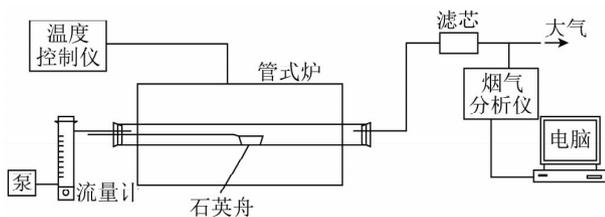


图 1 间歇式烟气分析法测试燃煤硫含量装置

2) 试验步骤以及试验条件的确定。将管式炉调至一定温度,称取 1.5 g 粒度小于 0.2 mm 的煤样在石英舟中置于空气流里燃烧 30 min,空气流量为 3 L/min,煤中硫均被氧化分解为 SO₂ 和少量 SO₃ 逸出,随后跟随气流通过过滤装置最终一部分进入烟气分析仪,测试气流中 SO₂ 的体积分数。气流中 SO₂ 浓度通过烟气分析仪在电脑中实时监控测试数据。

待监测结束后,根据燃烧时间和 SO₂ 释出浓度的变化积分,计算得到煤样燃烧过程中 SO₂ 释出量。

3) 结果计算。间歇式烟气分析法测得的煤样燃烧释放 SO₂ 浓度如图 2 所示。

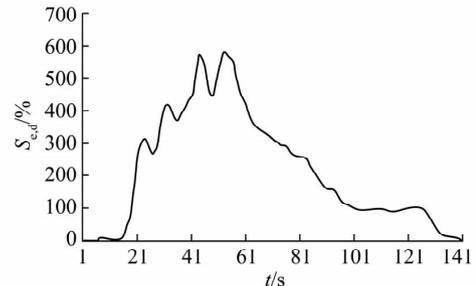


图 2 间歇式烟气分析法测试煤样燃烧释放 SO₂ 浓度分析试样中硫排放质量分数的计算公式如下:

$$S_{e,ad} = \frac{\rho(\text{SO}_2) Q_s t}{m} \times 100$$

式中: $S_{e,ad}$ 为一定温度燃烧试样排放出 SO₂ %; $\rho(\text{SO}_2)$ 为气流中 SO₂ 质量浓度, kg/m³; Q_s 为烟气流量, m³/h; t 为测试时间, h; m 为试样质量, kg。

1.2 连续式烟气分析法测试燃煤 SO₂ 释出量

1) 方法原理和试验装置。连续式烟气分析法是利用连续燃烧炉,煤样通过连续进料器被连续不断地输送到传动的链条上从而进入炉体的高温燃烧区并在空气流中燃烧,使煤中各种形态硫全部氧化或分解成硫氧化物。烟气分析仪抽取燃煤排放的气体,通过 SO₂ 传感器测定烟气中 SO₂ 浓度。试验装置如图 3 所示。

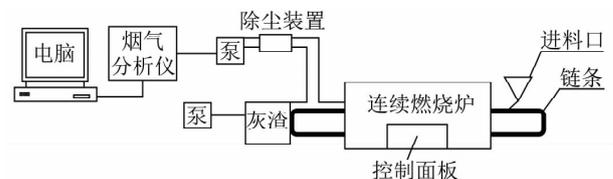


图 3 连续式烟气分析法燃煤 SO₂ 排放测试试验装置

2) 试验步骤以及试验条件的确定。连续燃烧炉的每个链板经过加热区的时间约为 30 min,通入空气流量为 4 L/min,当连续燃烧炉的每个链板经过加热区 1 次(即连续燃烧炉整个链条循环 1 周)时,停止试验。粒度为小于 1 mm(粒度过小的煤样会被通入的气流吹起,影响试验结果;粒度过大的煤样难以在短时间内燃烧完全)的煤样通过炉体的连续进料器不断地在每个链板上添加煤样,通过设定进料速度,使每个链板上的煤样质量均为 1.5 g 左右,以保证每个链板经过加热区煤样都能充分燃烧。

煤样燃烧后产生的 SO_2 气体被真空泵抽出, 经过除尘装置进入到烟气分析仪, 烟气分析仪实时监测 SO_2 浓度并自动储存。烟气分析仪监测到的连续燃烧炉测试煤样燃烧释放的 SO_2 浓度如图 4 所示。

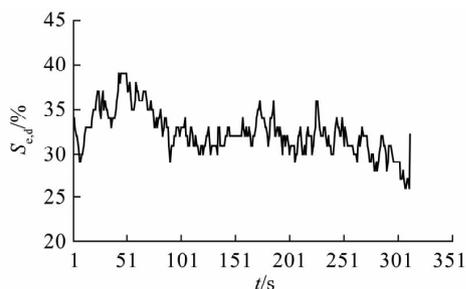


图4 连续燃烧炉测试煤样燃烧释放 SO_2 浓度

3) 结果计算。

$$S_{e,ad} = \frac{\rho(\text{SO}_2) Q_s t}{m} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 间歇式烟气分析法测定燃煤 SO_2 释出量

选取 5 个煤样, 分别命名为 1 号、2 号、3 号、4 号、5 号煤样, 将燃烧炉温度分别调至 850 和 1100 $^{\circ}\text{C}$ (850 $^{\circ}\text{C}$ 代表可燃硫释出温度, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 代表最大可析出硫释出温度), 分别用间歇式烟气分析法测试 5 个煤样在这 2 个温度下的燃煤 SO_2 释出量, 结果见表 1。

表1 间歇式烟气分析法测试煤样 SO_2 释出量

煤样	$w(S_{t,ad}) / \%$	$S_{e,ad} / \%$ (850 $^{\circ}\text{C}$)	$S_{e,ad} / \%$ (1100 $^{\circ}\text{C}$)
1号	1.66	1.08	1.66
2号	2.82	2.35	2.82
3号	0.98	0.87	0.96
4号	2.47	2.26	2.44
5号	2.67	2.53	2.67

由表 1 可以看出, 煤样在受热燃烧时, 对比同一煤样来看, 在高温区 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下燃烧和低温区 850 $^{\circ}\text{C}$ 下燃烧发现, 在低温区煤样的 SO_2 释出量均低于高温区煤样的 SO_2 释出量, 并且煤样在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下 SO_2 释出量均低于或者接近煤样的全硫含量的; 对比不同煤样看, 在相同温度下, 能够区分出不同煤样的 SO_2 释出量。因此间歇式烟气分析法可以反映出燃煤排放 SO_2 的趋势。

2.2 间歇式烟气分析法用于测定煤中全硫含量

由于间歇式烟气分析法可以反映出燃煤排放

SO_2 的趋势, 可以利用间歇式烟气分析法测试标准煤样全硫含量, 以考察该方法的准确性和精确度。

选用 3 个标准煤样, 分别命名为标样 1、标样 2、标样 3。 $S_{t,ad}$ 分别为 3.22%、2.88% 和 1.84%。为保证煤中硫充分析出, 在 1150 $^{\circ}\text{C}$ 下煤样混合三氧化钨进行测定。

将炉温调至 1150 $^{\circ}\text{C}$, 将装有煤样的石英舟放入炉内, 塞好胶塞, 通入流速为 3 L/min 的空气。缓慢推送石英舟, 推送速度约为 1 cm/min, 直至进入管式炉的恒温区。观察烟气分析仪 SO_2 浓度的变化, 当氧气浓度恢复正常值时 (20.9%), 停止试验。对电脑软件记录下来的 SO_2 浓度进行积分计算, 算出煤样的全硫含量。经多次试验, 对 3 个煤样用烟气分析仪测得的排放硫的试验数据取平均值, 与煤样全硫数据对比, 见表 2。

表2 烟气分析法测煤样全硫数据

试验煤样	标准煤样 $w(S_{t,ad}) / \%$	间歇式烟气分析法 测得煤样 $w(S_{t,ad}) / \%$
标样 1	3.22	2.98
标样 2	2.88	2.63
标样 3	1.84	1.69

由表 2 可看出, 间歇式烟气分析法测得的标准煤样全硫含量较低, 超出了允许范围, 因此该方法用于测试煤样的全硫数据误差较大。

综合而言, 间歇式烟气分析法可以反映出燃煤释出 SO_2 浓度的趋势, 但测定燃煤可释出 SO_2 浓度时误差较大。其原因笔者认为主要是由于煤样受热燃烧释放 SO_2 的速度非常快, 受测试仪器的限制, 烟气分析仪只能记录每间隔 6 s 的 SO_2 浓度, 而每次测试煤样的质量相对较少, (测试煤样质量增加会使试验时间延长, 而煤样也难以完全燃烧), 及时捕捉 SO_2 的瞬时浓度变化难度增加, 导致所测试的数据误差较大, 从而使测试得到的燃煤可释出 SO_2 浓度数据发生偏差。

2.3 连续式烟气分析法测定燃煤 SO_2 释出量

考虑到间歇式烟气分析法测试煤样质量相对较小, 导致测试 SO_2 浓度变化较快, 从而使得试验误差较大。因此改进试验方法, 使用连续式烟气分析法测试燃煤释出 SO_2 浓度。通过放大反应样品质量、延长试验时间, 以消除浓度变化的影响, 减小试验误差。

选取全硫含量 $S_{t,d}$ 分别为 2.89%、2.12% 和 1.05% 的 3 个煤样, 分别命名为 6 号、7 号、8 号煤样。在 700、800、900、1000 °C 下, 测试燃煤可释出 SO₂ 浓度, 结果见表 3。

表 3 连续式烟气分析法测试煤样在不同温度下
排放 SO₂ 的体积分数

试样	$w(S_{t,d}) / \%$	$\varphi(SO_2) / 10^{-6}$				
		700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	
6 号	A	101	84	161	187	
	B	2.89	84	87	171	181
	平均值		93	86	166	184
7 号	A	57	63	67	81	
	B	2.12	50	67	72	69
	平均值		54	65	70	75
8 号	A	18	20	25	30	
	B	1.05	15	21	22	25
	平均值		17	21	24	27

通过表 3 可以看出, 3 个煤样所释放出的 SO₂ 浓度均是随着燃烧温度的升高而升高的, 并且全硫含量较低的煤样排放 SO₂ 浓度较低。虽然煤样排放 SO₂ 浓度的平均值在趋势上符合客观规律, 但是相同煤样的平行样测试结果重现性较差, 试验结果稳定。造成此现象的原因, 笔者认为虽然连续式烟气分析法燃烧煤处理量较间歇式测试法有很大比例的放大, 但是相对于工厂燃煤锅炉的处理量还是低很多。在高温条件下, 烟气分析仪在监测连续燃烧炉燃煤所排放 SO₂ 平均浓度时, 空气流量稳定、连续燃烧炉的密闭性不佳、连续燃烧炉链条的传动速度不稳定等原因都会造成烟气分析仪监测 SO₂ 浓度出现偏差。

3 结 语

烟气分析法在测试燃煤可释出 SO₂ 浓度时, 所反映出的趋势能够即时反映燃煤排放 SO₂ 的真实情况, 但是也存在一定的弊端。不论是间歇式烟气分析法还是连续式烟气分析法, 在试验过程中燃烧煤样所释放出的气体通过烟气分析仪, 可以监测到燃煤过程中实时 SO₂ 排放浓度变化。此外, 连续式烟气分析法在测定燃煤可释出 SO₂ 含量时, 可以将参与反应的煤样的质量放大数百倍, 使得试验煤样更具有代表性。

烟气分析法是基于实验室的测定方法, 相较于工厂锅炉在燃烧处理煤样量上还有很大的区别。测试燃煤排放 SO₂ 浓度的精确度易受一些客观因素的影响, 如待测样品质量、试验过程中通入的空气流量和试验设备的密闭程度等。此外连续式烟气分析法由于需保证测试 SO₂ 浓度的稳定性, 所需要的试验时间较长, 因此测试效率相对较低。

改进连续式烟气分析法的燃烧炉体, 保证其气密性、链条传动速度以及空气输送量平稳的前提下, 连续式烟气分析法作为燃煤 SO₂ 可释出量测试方法是值得深入研究。

参考文献:

- [1] 国家环保总局. 2004 中国环境状况公报[R]. 北京: 国家环保总局, 2005.
- [2] 韩才元, 徐明厚, 周怀春, 等. 粉煤燃烧[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [3] 胡军, 郑宝山, 王明仕. 中国煤中硫的分布特征及成因[J]. 煤炭转化, 2005, 28(4): 1-5.
- [4] 罗隽飞, 李文华, 姜英, 等. 中国煤中硫的分布特征研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(3): 14-18.
- [5] 金世雄, 姜瑗. 中国煤炭资源形势分析及合理开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [6] 罗隽飞, 陈亚飞, 姜英. 燃煤过程硫排放与煤质特性的关系[J]. 煤炭科学技术, 2005, 33(3): 61-63.
- [7] 罗隽飞, 姜英, 张凝凝. 燃煤过程硫排放及固硫效果评价方法研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(5): 5-8.
- [8] 毛健雄, 毛健全, 赵树民. 煤的洁净燃烧[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 132-133.
- [9] 范红宇, 曹欣宇, 李宁, 等. 煤中不同形态硫分在高温下的析出特性研究[J]. 热力发电, 2004, 33(9): 33-36.
- [10] Borah D, Barual M K, Haque I. Oxidation of high sulfur coal part 1: desulfurization and evidence of the formation of oxidized organic sulfur species[J]. Fuel, 2001, 80: 501-507.
- [11] 于洪观, 刘泽常, 王力, 等. 型煤燃烧过程中硫析出特性的研究[J]. 煤炭转化, 1999, 22(3): 53-57.
- [12] Yrjas P, Lisa K, Hupa M. Comparison of SO₂ capacities and dolomites under pressure[J]. Fuel, 1995, 74(3): 395-400.
- [13] GB/T 214-2007 煤中全硫的测定方法[S].
- [14] GB 13271-2001 锅炉大气污染物排放标准[S].
- [15] 张凝凝. 燃煤固硫效果评价方法的基础研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2010: 38-41.
- [16] 张凝凝, 姜英, 邵洵. 化学滴定法评价燃煤固硫效果的探讨[J]. 煤质技术, 2012(3): 50-54.
- [17] 王护利, 郑明, 李华. 便携式二氧化硫检测仪[J]. 仪表技术, 2005(4): 43-44.
- [18] 石金宝, 曹勤. 便携式烟气 SO₂ 监测仪的原理和应用[J]. 中国环境监测, 1999, 15(5): 48-50.