

杨利超 ,罗慧娟 ,张凯 ,等.天然褐铁矿添加剂对无烟煤燃烧及 NO<sub>x</sub> 排放的影响 [J].煤炭学报 ,2019 ,44( S1): 305-312.doi: 10.13225/j.enki.jees.2018.1703

YANG Lichao ,LUO Huijuan ZHANG Kai et al.Effect of limonite additive on combustion and NO<sub>x</sub> emission characteristics of anthracite [J].Journal of China Coal Society 2019 44(S1): 305–312.doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2018.1703

# 天然褐铁矿添加剂对无烟煤燃烧及 NO<sub>x</sub> 排放的影响

# 杨利超<sup>1,2</sup> 罗慧娟<sup>1</sup> 张 凯<sup>1</sup> 龚志军<sup>1</sup> 武文斐<sup>1,2</sup>

(1.内蒙古科技大学 能源与环境学院,内蒙古 包头 014010; 2.内蒙古自治区高效洁净燃烧重点试验室,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 采用煤粉添加剂技术改善煤粉燃烧效率和 NO<sub>x</sub> 排放是煤炭节能减排领域的研究热点。本 文选用天然褐铁矿为添加剂,探究不同添加量褐铁矿对无烟煤燃烧行为及 NO<sub>x</sub> 排放的影响。试验 分为 3 部分,采用热重分析(TG) 褐铁矿对无烟煤燃烧行为的影响,选取 200~300 目的褐铁矿及无 烟煤 取无烟煤与不同添加量(2% 5%,10% 20%) 褐铁矿研磨充分后,放入样品坩埚,热重从室温 升至 900 °C,分析 TG-DTG 曲线,计算燃烧参数;采用固定床脱硝实验台,采用 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(4:1) 气氛, 反应温度为 800 °C 称量无烟煤与不同比例的褐铁矿混合,通过烟气分析仪得出 NO<sub>x</sub>的瞬时浓度, 继而得到 NO<sub>x</sub>的排放总量,最后计算脱硝率,观察添加褐铁矿对无烟煤脱硝性能的影响;采用 SEM, XRD,XPS 对燃烧前后的样品进行理论分析,探究催化原理。结果表明,在添加量为 10% 时,无烟 煤的着火温度降低 18 °C,燃尽温度降低 24 °C,放热量增加 13.4%,无烟煤 NO<sub>x</sub> 排放量降低 48.07%; SEM,XRD 和 XPS 综合表征发现,Fe 元素的氧化-还原循环促进了煤粉的燃烧和 NO<sub>x</sub> 的 还原,从而起到同时催化燃烧脱硝的作用;在煤粉燃烧过程中褐铁矿能有效催化无烟煤的燃烧和脱 硝性能。本研究将为天然矿物褐铁矿在高效洁净燃烧领域的应用提供参考。

关键词:褐铁矿;无烟煤;燃烧行为;氮氧化物;催化

中图分类号: X511 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2019) S1-0305-08

# Effect of limonite additive on combustion and NO<sub>x</sub> emission characteristics of anthracite

YANG Lichao<sup>1,2</sup> ,LUO Huijuan<sup>1</sup> ZHANG Kai<sup>1</sup> ,GONG Zhijun<sup>1</sup> ,WU Wenfei<sup>1,2</sup>

(1.Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayanobo Multi-metal Resources Baotou 014010 China; 2.Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of Efficient Clean Combustion Baotou 014010 China)

Abstract: The use of pulverized coal additive technology to improve pulverized coal combustion efficiency and  $NO_x$  emissions is a research hotspot in the field of coal energy conservation and emission reduction. In this paper ,natural limonite was used as an additive to investigate the effects of different amounts of limonite on the combustion behavior and  $NO_x$  emissions of anthracite. The test was divided into three parts. The first part used the ther-mogravimetric (TG) to analyze the influence of limonite on the burning behavior of anthracite. The 200–300 mesh limonite and anthracite were selected and 20 mg anthracite and different addition amount (2%, 5%, 10%, 20%) were weighed. After the limonite was fully ground ,10 mg was placed in the sample crucible ,the thermogra-vimetry was raised from room temperature to 900 °C ,and the TG-DTG curve was analyzed to calculate the com-bustion parameters. The second part used the fixed bed denitration test bench ,adopted  $N_2/O_2(4:1)$  atmosphere ,the reaction temperature was 800 °C ,

weighed 100 mg anthracite and mixed with different proportions of limonite , and obtained the instantaneous  $NO_x$  through the flue gas analyzer ,then the total amount of  $NO_x$  emissions ,and finally calculated the denitration rate ,observed the effect of adding limonite on the denitrification performance of anthracite. The third part used SEM ,XRD and XPS to analyze the samples before and after combustion to explore the catalytic principle. The results show that when the addition amount was 10% ,the ignition temperature of an-thracite was lowered by 18 °C ,the burnout temperature was lowered by 24 °C ,and the heat release was increased by 13.4%. Anthracite  $NO_x$  emissions decreased by 48.07%. The comprehensive characterization of SEM ,XRD and XPS found that the oxidation-reduction cycle of Fe promoted the combustion of pulverized coal and the reduction of  $NO_x$  ,thus simultaneously catalyzed the denitration of combustion. Limonite can effectively catalyze the combustion and denitrification performance of anthracite during pulverized coal combustion. This study will provide a reference for the application of natural mineral limonite in the field of efficient clean combustion.

Key words: limonite; anthracite; combustion behavior; nitrogen oxides; catalysis

煤炭是我国最重要的一次性能源,占能源总储量的70%以上。它的地位长时间内不会发生改变。煤炭燃烧导致大量 NO<sub>x</sub>等污染物生成并排放到空气中,严重危害人类及生态环境安全。为响应国家节能减排的要求,煤炭的高效、洁净燃烧问题亟待解决。

煤粉添加剂技术能方便有效地提高煤粉的燃烧 效率,被广泛应用于工业实际<sup>[1-5]</sup>。碱金属、碱土金 属、过渡金属和稀土金属化合物添加剂都能够促进煤 粉燃烧。鉴于制备金属化合物的环境成本因素,天然 矿物、工业废弃物等添加剂受到越来越多的关注。 ZOU<sup>[6]</sup>采用热重分析法研究了赤铁矿对煤粉的催化 燃烧性能。结果表明,添加4%赤铁矿后,煤粉样品 的着火点降低了10℃,燃尽温度降低了36℃,平均 燃烧速率从1.35%/min 提高到1.42%/min。LIN<sup>[7]</sup> 研究发现,菱铁矿添加量为0.5%时,无烟煤的燃尽 率从29.52%提高到38.89%。

面对日益严格的 NO<sub>x</sub> 排放标准 提高炉内脱硝效 率 减少燃烧室内 NO<sub>x</sub> 原始排放量 ,降低 SCR 烟气脱 硝系统的入口 NO<sub>x</sub> 浓度 ,是一种行之有效的解决方 案<sup>[8-9]</sup>。在燃烧室内 炉内脱硝主要经由 CO 和焦炭等 还原性物质对 NO<sub>x</sub> 的还原来实现。研究表明 ,多种碱 金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属化合物都能够催 化 NO<sub>x</sub> 的脱硝反应<sup>[10]</sup>。然而 ,同时具有催化燃烧、催 化脱硝的双功能煤粉添加剂的研究鲜有报道。WU<sup>[11]</sup> 采用滴管炉试验 ,考察了钢渣、脱硫矿、冷轧氧化铁渣、 锰渣、铬渣 5 种工业废弃物对烟煤燃烧、脱硝性能的影 响。当添加量为 2.0%时 ,冷轧氧化铁渣可将烟煤的燃 尽度提高 1.44%~2.20% ,NO<sub>x</sub> 排放量降低 22.20%~ 26.41%。NO<sub>x</sub> 脱除效果随着冷轧氧化铁渣添加量的 增加而增大。对于冷轧氧化铁渣的催化燃烧、脱硝机 理 ,该试验没有给出进一步的探究。 褐铁矿是以含水氧化铁为主要成分的褐色天然 铁矿物,产量较大且价格低廉。高价的铁元素、疏松 的质地结构和含结晶水的特性决定了褐铁矿具有良 好的催化性能<sup>[12]</sup>。但是褐铁矿在煤炭高效洁净燃烧 领域的研究尚不多见。

基于此,笔者研究了天然褐铁矿添加剂对煤粉的 催化燃烧及催化脱硝性能,考查了不同的褐铁矿添加 量对无烟煤燃烧特性、NO<sub>x</sub>排放量的影响。通过对混 煤燃烧残余物进行 SEM,XRD,XPS 表征,揭示了褐 铁矿的催化燃烧、脱硝机理。

#### 1 试验方法

### 1.1 煤样制备

为保证测试结果具有较好的可对比性和可重复 性,试验选用《黏结指数专用无烟煤国际标准样 品》(GSB06—2103—2007)无烟煤购自山东济南众标 科技公司,其煤质特性见表1。将无烟煤进行筛分, 取200~300目的煤粉作为试验燃煤。

表1 无烟煤的煤质特性

able 1 Coal qua	lity characteristics	of anthracite $\%$
-----------------	----------------------	--------------------

$A_{\rm ad}$	$V_{\rm ad}$	С	Н	Ν	$\mathbf{S}_{t,d}$
3.95	6.97	90.10	3.01	0.56	0.20

#### 1.2 催化剂制备

本试验所用褐铁矿选自内蒙古包头市固阳地区, 其化学成分见表 2。将褐铁矿球磨,然后筛分,选取 200~300目的褐铁矿粉作为试验用催化剂。

# 1.3 性能测试

本试验包括燃烧性能测试和脱硝性能测试。

表 2 褐铁矿的化学成分									
Table 2Major chemical components of limonite%									
TFe	FeO	$SiO_2$	Na <sub>2</sub> O	MgO	$Al_2O_3$	$P_2O_5$	K20	CaO	其他
32.8	1.8	31.72	1.66	0.40	4.64	0.10	1.84	0.72	2.09

#### 1.3.1 燃烧性能测试

采用耐驰公司 STA449 F3 Jupiter 型热分析仪 测试燃烧性能。称取 20 mg 无烟煤与比例为 (2% 5%,10%,20%)的褐铁矿用研钵均匀混合 15 min; 未加入添加剂的煤粉采用同样的方法研 磨,以保证试验煤样的一致性。取 10 mg 研磨后 的样品转移到  $Al_2O_3$ 样品坩埚,向热分析仪通入  $N_2/O_2 = 4 : 1$ (总气量 50 mL/min)的气体,以 10 ℃/min 的升温速率由室温升至 900 ℃。当样 品在热分析仪内发生燃烧反应时,热分析仪自动 绘制出样品随时间(或温度)的失重、失重速率和 吸热、放热量曲线。

#### 1.3.2 脱硝性能测试

脱硝性能测试装置主要由混气箱(GXD08-4E, 南京博运通)、立管炉(VTL1600,上海)、烟气分析 仪(GASMET-DX4000,芬兰)及计算机数据采集系统 组成,如图1所示。称量0.1g无烟煤分别和一定比 例(2%5%,10%,20%)的褐铁矿混合均匀,放入脱 硝性能测试装置发生燃烧反应。采用 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(4:1) 气氛,总气量为200 mL/min。



#### 图 1 脱硝性能测试装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the testing device for denitri-fication performance evaluation
1-N<sub>2</sub>瓶; 2-O<sub>2</sub>瓶; 3-压力表; 4-减压阀; 5-质量流量计; 6-混气箱; 7-石英管; 8-热电偶; 9-保温层及炉壁; 10-样品;
11-石英棉; 12-采气枪; 13-傅里叶红外光谱(FTIR) 烟气分析仪; 14-尾气处理装置; 15-计算机采集系统

测试方法: 将立管炉以 10 °C /min 的升温速率从 室温加热到 800 °C。通入 30 min 气体,待烟气分析 仪示数稳定 将样品迅速放入石英管恒温区; 煤样燃 烧所生成的气体将通过采气枪到达烟气分析仪进行 NO<sub>x</sub> 在线测量; 对测量到的瞬时 NO<sub>x</sub>浓度进行积分, 得到燃烧时 NO<sub>x</sub> 的排放量。本试验以 CO<sub>2</sub>含量为零 时作为反应结束的标志。由于烟气的 NO<sub>x</sub> 中 95%均 为 NO NO<sub>2</sub>很少 因此采用直接测得的 NO 体积分数 表示 NO<sub>x</sub> 体积分数,如无特殊说明,NO<sub>x</sub> 均由 NO 替 代。

对各个时刻对应的 NO<sub>x</sub> 体积分数进行积分 ,可 得到焦炭燃烧过程中生成的 NO<sub>x</sub> 总量<sup>[13]</sup> ,计算公式 为

$$m = \frac{Q}{600} \int_{b}^{a} \varphi(\text{ NO}) \, \mathrm{d}t \, \frac{1\,000M}{22.\,4} \tag{1}$$

式中 m 为 NO<sub>x</sub> 生成总量 ,mg; Q 为气体流量 ,L/min;  $a \ b$  为开始和结束时刻  $s; \varphi$ (NO) 为 NO 体积分数 ,  $10^{-6}; t$  为时间 s; M 为 NO 摩尔质量  $g/mol_{\circ}$ 

# 2 结果与讨论

# 2.1 催化燃烧性能

图 2 为不同褐铁矿添加量下无烟煤燃烧的热失 重(TG)曲线。由图 2 可知,原无烟煤在 500 ~ 630 ℃发生失重,这是由于无烟煤中挥发分的析出和 固定碳的燃烧。TG 曲线在 630 ℃以后趋于水平,表 明无烟煤已经燃尽,剩余的是比较难分解的物质。褐 铁矿加入后,TG 曲线向低温发生明显移动。

表 3 为原无烟煤及不同褐铁矿添加量下无烟煤 燃烧的特性参数。由表 3 可知 原无烟煤最大失重速





Fig. 2 TG curves of anthracite with different addition

率为 7.1% /min ,加入 2% 和 5% 褐铁矿后 ,无烟煤的 最大失重速率分别增加至 7.4% /min 和 7.3% /min; 随着褐铁矿添加量增大到 10% ,最大失重速率降低 为 7.0% /min; 当褐铁矿添加量增加到 20% 时 ,煤粉 的最大失重速率降低到 6.0% /min。相对于原无烟 煤 20%褐铁矿的添加使无烟煤最大失重速率降低了 1.0%。

表 3 不同褐铁矿添加量下无烟煤燃烧特性参数 Table 3 Characteristics of anthracite combustion characteristics under different limonite addition

添加 量/%	<i>T</i> <sub>i</sub> / ℃	Т <sub>ь</sub> / °С	$( dw / dt)_{max} / (\% \cdot min^{-1})$	$( dw/dt)_{mean}/($ $(\% \cdot min^{-1})$	Q/ (J•g⁻¹)
0	505	645	7.1	-0.73	21 989
2	498	625	7.4	-0.69	23 058
5	497	622	7.3	-0.68	22 305
10	487	621	7.0	-0.65	24 941
20	484	613	6.0	-0.53	16 821

注: *T*<sub>i</sub> 为着火温度; *T*<sub>b</sub> 为燃尽温度; (d*w*/d*t*)<sub>max</sub> 为最大失重速 率; (d*w*/d*t*)<sub>mean</sub> 为平均失重速率; *Q* 为放热量。

褐铁矿的添加降低了无烟煤的着火温度  $T_i$ 和燃 尽温度  $T_b$ 。其中,褐铁矿添加量为 20% 混煤样品的 着火温度和燃尽温度降低程度最高,分别降低了 21  $^{\circ}$ 和 32  $^{\circ}$ 。

图 3 为不同褐铁矿添加量下无烟煤样品的差示 扫描量热(DSC)曲线。DSC 曲线的面积近似相等于 煤样的放热量 Q。采用热分析软件 Proteus 自带面积 积分工具可得到不同样品的放热量(表 3)。由表 3 可知 ,添加 2% 5% ,10%褐铁矿后 ,样品的放热量均 有所增加。其中 ,无烟煤+10%褐铁矿样品的可知放 热量提升最大 相对于原无烟煤样品 ,无烟煤+10%褐 铁矿样品的放热量增加了2 952 J/g ,是原无烟煤放热 量的 13.4%; 当添加 20%褐铁矿后 ,无烟煤的燃烧放 热量减少。这表明 ,过量褐铁矿抑制了无烟煤的燃 烧。



图 3 不同褐铁矿添加量下无烟煤燃烧的差示扫描量热 (DSC)曲线

Fig. 3 DSC curves of anthracite with different addition amounts of limonite

综上可见,适量的褐铁矿对无烟煤起到了催化燃烧作用。在添加量为 10%时,无烟煤的着火温度降低 18 ℃,燃尽温度降低 24 ℃,放热量增加了 2 952 J/g 增加 13.4%;当褐铁矿添加量为 20%时,煤样的燃烧速率大大减弱。褐铁矿添加过量抑制了 无烟煤的燃烧。

2.2 脱硝性能分析

图 4 为温度在 800 ℃时 褐铁矿添加量对无烟煤 燃烧过程中 NO<sub>x</sub> 排放的影响。由图 4(a) 看出 ,随着 褐铁矿加入量的逐渐增加 ,NO<sub>x</sub>排放量呈现降低的趋 势 ,降低速度由快变慢。当褐铁矿添加量为 10%时, 脱硝率为 48.07%(图 4(b));添加 20%褐铁矿时,虽 然具有最高的脱硝效率 ,但可能要归因于无烟煤的不 完全燃烧 ,这一点本文燃烧性能探究中已给予证明。 综合来看 ,添加褐铁矿可以在保证高效燃烧的前提下 降低无烟煤 NO<sub>x</sub> 的排放。

# 2.3 SEM 分析

图 5 为无烟煤及添加 10% ,20% 褐铁矿后无烟 煤燃烧残余物的扫描电镜照片。如图 5(a) 所示,在 原无烟煤的燃烧残余物中,煤粉颗粒形貌较为完 整,但表面粗糙,存在大小不一的孔洞。添加 10% 褐铁矿后,燃烧残余物中无烟煤颗粒的整体性被破 坏,同时表面横纵交错,非常粗糙(图 5(b)),这表 明褐铁矿能够促进无烟煤的燃烧,提高无烟煤的燃 尽率。添加 20%褐铁矿后,无烟煤燃烧残余物(图 5(c))中煤粉颗粒结构完整,表面光滑,燃烬灰分粘 附在煤粉表面,完整的煤粉颗粒表明无烟煤没有得 到充分燃烧。这是由于褐铁矿添加过量,煤样中灰 分增多,无烟煤被覆盖<sup>[14]</sup>,氧气扩散受阻,无法转移 到煤表面参与煤燃烧反应,从而在煤炭表面没有形 成多孔结构。可见,过量的褐铁矿对无烟煤自身的燃 烧造成相应的阻碍。





Fig. 4 Effect of the addition amount of limonite on the formation of NO, duiring anthracite combustion



(a)无烟煤

(b)无烟煤+10% 褐铁矿

(c)无烟煤+20% 褐铁矿

#### 不同褐铁矿添加量下无烟煤燃烧残余物的 SEM 图 图 5

Fig. 5 SEM images of anthracite combustion residuals under different addition amounts of limonite

2.4 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪对无烟煤及添加 2%,5%, 10% 20%褐铁矿后无烟煤燃烧残余物的物相结构进 行分析,如图6所示。对于原无烟煤,燃烧残余

物(图 6( a)) 以 SiO2为主 ,同时含有少量 Fe2O3和 CaSO4。添加 2%~20%褐铁矿后 燃烧残余物的晶相 组成发生明显变化 如图 6(b)~(d) 所示。相对于无 烟煤燃烧残余物的 XRD 图谱,SiO2的衍射峰变弱,





Fig. 6 XRD patterns of anthracite combustion residuals under different addition amounts of limonite

309

报

 $Fe_2O_3$ 的衍射峰变多,且峰强度增强;同时,新的衍射 峰出现,分别对应 CaO, $Fe_3O_4$ 物相。值得注意,褐铁 矿中的 Fe 元素以  $Fe_2O_3$ 形式存在<sup>[15]</sup>,但添加褐铁矿 之后,混煤燃烧残余物中有  $Fe_3O_4$ 生成。据此可以推 断,高价的金属元素 Fe 在催化无烟煤燃烧脱硝中起 到了非常重要的作用。

# 2.5 XPS 分析

采用 XPS 分析无烟煤及无烟煤+10%褐铁矿样 品燃烧残余物中 Fe,O 元素的化学状态,如图 7 所 示。图 7(a)为 2 种样品的 Fe 2ps XPS 能谱图,无 烟煤在 711,724 eV 附近出现 2 个峰,对应于 Fe<sup>3+</sup>; 燃烧后无烟煤+10%褐铁矿样品在 719 eV 附近出现 一个较弱的辅峰,对应于 Fe<sup>2+</sup>,含量占总 Fe 量的 18.06%。这说明混煤样品燃烧产物中 Fe 以 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>的形态共存,与 XRD 的结果一致。图 7(b)为 2 种样品的 0 1s XPS 能谱图,无烟煤在 531.5~533.5 eV 之间出现了吸附氧的特征峰,在 529.5~530.5 eV 出现了晶格氧的微弱肩峰。对于无烟煤+10%褐 铁矿,晶格氧的特征峰明显变强,含量占总氧量的 20.43%。这是由于缺氧状态下,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>释放晶格氧, 而晶格氧要被消耗成吸附氧,所以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>内的部分 Fe<sup>3+</sup>会变成 Fe<sup>2+</sup>,形成氧空位,在富氧状态下又会把 吸附氧变成晶格氧储存起来,Fe<sup>2+</sup>又变成 Fe<sup>3+</sup>。如 此循环有利于表面氧的储存和释放,增大催化剂氧 化还原活性,促进无烟煤的燃烧以及 NO<sub>x</sub> 的脱除。



图 7 样品燃烧残余物的 XPS 图 Fig. 7 XPS spectra of combustion residuals

# 3 催化燃烧脱硝机理分析

燃烧残余物中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的存在表明褐铁矿催化剂 通过"氧传递理论"<sup>[16]</sup>催化无烟煤的燃烧。在加热条 件下褐铁矿结晶水蒸发,暴露出的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>首先被还 原,出现金属活性位,然后金属活性位吸附氧气或从 体相物质中得到氧,使活性位被氧化,紧接着碳再次 还原。金属活性位附近一直处于氧化-还原的循环 中,氧原子不断从金属活性位向碳原子传递,加快氧 扩散速度,使燃烧反应易于进行。

现有研究表明,金属化合物对燃煤的催化脱硝机 理分为均相脱硝和异相脱硝2种<sup>[17]</sup>。在均相脱硝 中,高价态的金属氧化物首先被燃煤燃烧产生的 CO 还原成低价态的金属氧化物; 然后,低价态的金属氧 化物再与 NO 反应,生成高价态的金属氧化物和氮 气。如此循环往复构成了燃煤的均相脱硝。在异相 脱硝中,高价态的金属氧化物不是被 CO 气相还原, 而是被焦炭还原,继而发生循环反应。金属化合物的 引入,可降低 CO 均相还原反应、焦炭异相还原反应 的活化能,提高反应速率,起到催化脱硝作用。对于 褐铁矿催化剂,具体化学反应为

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \qquad (2)$$
  
$$6Fe_2O_3 + C \longrightarrow 4Fe_3O_4 + CO_2$$

$$4\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_4 + 2\mathrm{NC} \longrightarrow 6\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{N}_2 \tag{3}$$

综上可见, Fe 元素的氧化还原循环在无烟煤燃 烧、脱硝化学反应中,发挥了非常重要的作用,如图 8 所示。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的还原反应促进了煤粉燃烧转 变为 CO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的氧化反应促进了 NO<sub>4</sub> 还 原为 N<sub>2</sub>。随着 Fe 元素氧化还原循环的不断进行,煤 粉燃烧加快,同时 NO<sub>4</sub> 排放量降低。由于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的体 相氧被碳燃烧反应抽走,来不及被氧源(O<sub>2</sub>,NO)补 充,从而在燃烧残余物中出现 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(2FeO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 物相。这与 CeO<sub>2</sub>催化碳烟燃烧试验中 Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub>物相的 出现<sup>[18]</sup>类似。



图 8 褐铁矿催化燃烧脱硝反应机制示意

Fig. 8 Schematic denitrification reaction mechanism of limonite

# 4 结 论

(1)褐铁矿可改善无烟煤的燃烧特性。随着褐铁矿的添加量从2%增加到10%,无烟煤的各项燃烧参数均有所提高。当褐铁矿添加量增加至20%时, 混煤样品燃烧参数下降,无烟煤的燃烧被抑制。

(2) 褐铁矿能够降低无烟煤的 NO<sub>x</sub> 排放。随着 褐铁矿的添加量从 2% 增加到 10% ,无烟煤的 NO<sub>x</sub> 排 放量逐渐降低。

(3) XRD 和 XPS 分析表明,褐铁矿通过氧化还 原循环(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 催化无烟煤的燃烧脱硝反应。

(4) 褐铁矿添加量为 10% 时,无烟煤的燃烧、脱 硝性能都能得到有效改善。10%在本试验中为最优 的褐铁矿添加量。

#### 参考文献(Refenerces):

[1] 欧阳德刚,罗安智.煤燃烧催化剂的研究现状与发展方向的分析

[J].钢铁研究 2004 ,139(4):1-7.

OUYANG Degang ,LUO Anzhi.Research status and development direction of coal combustion catalysts [J].Iron and Steel Research , 2004 ,139(4): 1–7.

[2] 尚巍 赵正清,原兵燕,等.安钢高炉喷煤添加催化助燃剂试验
 [J].金属世界 2011 3(3):50-52.
 SHANG Wei ZHAO Zhengqing, YUAN Bingyan ,et al. Experimental

study on catalytic combustion improver for coal injection in Angang blast furnace [J]. Metal world 2011 3(3): 50–52.

- [3] ABVASI-ATIBEH E, YOZGATLIGIL A. A study on the effects of catalysts on pyrolysis and combustion characteristics of Turkish lignite in oxy-fuel conditions [J]. Fuel ,2014 (115): 841-849.
- [4] ZOU C ,WEN L ZHANG S et al. Evaluation of catalytic combustion of pulverized coal for use in pulverized coal injection (PCI) and its influence on properties of unburnt chars [J]. Fuel Processing Technology ,2014 ,119(1): 136-145.
- [5] 洪晨,王志强,邢奕,筹.添加剂对煤粉-污泥混合燃烧特性的影响及动力学.煤炭学报 2016 *A*1(11):2853-2859.
   HONG Chen,WANG Zhiqiang,XING Wei *e*t al.Effect and kinetics of additives on pulverized coal-sludge mixed combustion characteristics
   [].Journal of China Coal Society 2016 *A*1(11):2853-2859
- [6] ZOU C ,ZHAO J. Investigation of iron-containing powder on coal combustion behavior [J]. Journal of the Energy Institute ,2017 ,90: 797-805.
- [7] LIN G ,ZHANG L ,PENG J ,et al. Microwave roasting of siderite and the catalytic combustion effects on anthracite [J]. Applied Thermal Engineering 2017 ,117: 668-674.
- [8] 吕俊复 柯希玮,蔡润夏,等.循环流化床燃烧条件下焦炭表面 NO<sub>x</sub> 还原机理研究进展[J].煤炭转化 2018 A1(1):1-12. LÜ Junfu ,KE Xizhen ,CAI Runxia ,et al. Research progress on NO<sub>x</sub> reduction mechanism of coke surface under circulating fluidized bed combustion conditions[J].Coal Conversion 2018 A1(1):1-12
- [9] ZHAO S ,FANG Q ,YIN C ,et al. A new fuel air control strategy for reducing NO<sub>x</sub> emissions form corner-fired utility boilers at mediumlow loads [J]. Energy & Fuels 2017(31): 6689–6699.
- [10] 信晶,尹书剑,孙保民,等.掺杂金属化合物强化煤焦-NO反应的析因试验研究[J].煤炭学报 2015 40(5):1174-1180. XIN Jing, YIN Shujian, SUN Baomin, et al. Factorial experimental study on the enhancement of coal char-NO reaction by doping metal compounds[J].Journal of China Coal Society, 2015, 40(5): 1174-1180.
- [11] WU F ,WANG S J ,ZHANG G. Influence of steel industrial wastes on burnout rate and NO<sub>x</sub> release during the pulverized coal catalytic combustion [J]. Journal of the Energy Institute 2014(87): 134– 139.
- [12] ABE K, ADE K, MNOMURA T, et al. Effects of reduction on the catalytic performance of limonite ore [J]. Journal of Energy Chemistry 2018(27): 1489-1495.
- [13] 周昊,刘瑞鹏,刘子豪,等.碱金属对焦炭燃烧过程中 NO<sub>x</sub> 释放的影响[J].煤炭学报 2015 40(5):1160-1164.
  ZHOU Hao,LIU Ruipeng,LIU Zihao, et al. Effects of NO<sub>x</sub> release during combustion of alkali metal coke [J].Journal of China Coal Society 2015 40(5):1160-1164.

 [14] 曹丽琼.燃煤催化剂对煤炭燃烧性能的影响[J].化工管理, 2015(9):194-196.
 CAO Liqiong.Effect of coal-fired catalysts on coal combustion per-

formance [J].Chemical Industry Management 2015(9):194–196.

 [15] 陈伟鹏,张天睿,李光卫,等.添加剂对褐铁矿煤基直接还原强 化作用研究[J].矿冶工程 2018 38(1):76-80.
 CHEN Weipeng, ZHANG Tianrui, LI Guangwei, et al. Study

on the direct reduction and strengthening of coal-based limonite by additives [J].Mining and Metallurgical Engineering ,2018 ,38(1):

76-80.

报

学

- [16] LIU F ,HONG H.Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J].Journal of Physical Chemistry C ,2010 ,114(40) : 16929–16936.
- [17] MCKEE D W.Mechanism of the alkali metal catalyzed gasification of carbon [J].Fuel ,1983 62(2): 170-175.
- [18] ANGGI E , DIVINS N J , LETENBURG. C , et al. The formation of nanodomains of Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub> in ceria catalyzed soot combustion [J]. Journal of Catalysis 2014 312: 191–194.