

# 燃煤锅炉灰渣中可燃碳含量的分析方法

曹 勇<sup>1,2</sup>, 夏红德<sup>1</sup>, 周 托<sup>1</sup>, 魏 凯<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 工程热物理研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 物理学院, 北京 100049)

**摘要** 采用工业分析法、元素分析法和热重质谱联用加等效特征图谱法,对循环流化床锅炉的飞灰及炉渣中可燃碳含量进行分析。结果表明:工业分析法和元素分析法无法完全排除水分、消石灰、碳酸盐和硫酸盐等物质的影响,热重质谱联用加等效特征图谱法可排除水分、消石灰、碳酸盐和硫酸盐等物质的影响,可精确测量飞灰及炉渣中可燃碳含量。

**关键词**: 热重质谱联用加等效特征图谱法; 可燃碳含量; 工业分析法; 元素分析法

中图分类号: TK16 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)03-0100-06

## Accurate measurement for unburned carbon in fly ash and slag from coal boilers

CAO Yong<sup>1,2</sup>, XIA Hongde<sup>1</sup>,  
ZHOU Tuo<sup>1</sup>, WEI Kai<sup>1</sup>

(1. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract**: Proximate analysis, ultimate analysis and thermogravimetry-mass spectrometry with equivalent characteristic spectrum analysis were used to measure the unburned carbon in fly ash and slag. The results show that the influence of water, hydrated lime, carbonate and sulfate are not completely ruled out by proximate analysis and ultimate analysis, while the influence of water, hydrated lime, carbonate and sulfate are ruled out by thermogravimetry-mass spectrometry with equivalent characteristic spectrum analysis, which can accurately measure the unburned carbon in fly ash and slag.

**Keywords**: thermogravimetry-mass spectrometry with equivalent characteristic spectrum analysis; unburned carbon; proximate

analysis; ultimate analysis

燃煤锅炉飞灰及底渣中的可燃碳含量是计算锅炉燃烧效率和判断锅炉运行状况的重要指标之一。目前测定飞灰及底渣中可燃碳含量的方法众多,主要有微波吸收法<sup>[1-2]</sup>、反射测量法<sup>[3-6]</sup>、灼烧失重法<sup>[7-9]</sup>、工业分析法<sup>[10]</sup>、元素分析法<sup>[11]</sup>、热重光谱联用方法等<sup>[9,12]</sup>。受飞灰及炉渣的成分影响,这些方法存在着一些局限性,使得测量结果产生偏差。

由于循环流化床锅炉炉内自脱硫,以及采用炉内喷钙脱硫和尾部半干法脱硫等原因,锅炉飞灰及炉渣中含有碳酸盐、硫酸盐、氧化钙、消石灰等吸湿能力强的成分,使得灰渣在取样、冷却、存放等过程中吸收环境中的水分。灰渣中结晶水和结构水逸出温度、碳酸盐类物质分解的温度与可燃碳燃烧的温度区间出现部分重叠,从而使得利用工业分析法和元素分析法进行可燃碳含量测定时产生偏差。

为了研究水分、消石灰、碳酸盐、硫酸盐等物质对可燃碳含量测定的影响,本文中分别采用热重质谱联用加等效特征图谱法<sup>[13]</sup>、工业分析法、元素分析法,进行灰渣中可燃碳含量对比分析。

## 1 实验

### 1.1 样品

灰渣样品均取自国内电厂的循环流化床锅炉,如表 1 所示。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 工业分析法

工业分析法按《飞灰和炉渣可燃物测定方法》中的 A 方法和 B 方法执行<sup>[14]</sup>。

1)A 方法。称取一定质量的灰渣样品,使其在(815±10)℃下缓慢灰化,其减少的质量即为可燃物质量,从而计算得到灰分  $A_{ad}$  和可燃碳含量  $C_{fl}$ <sup>[14-15]</sup>。

2)B 方法。按照 A 方法进行灰渣中灰分  $A_{ad}$  测定,同时进行水分  $M_{ad}$  和碳酸盐二氧化碳含量  $[CO_2]$  测定,从烧失质量中将  $M_{ad}$  和  $[CO_2]$  扣除即得到可燃碳含量  $C_{f2}$ <sup>[14-16]</sup>。

收稿日期 2017-03-15, 修回日期 2017-03-28。

基金项目 国家重点研发计划课题项目 编号 2016YFB0600202。

第一作者简介 曹勇(1985—)男,硕士研究生,研究方向为循环流化床锅炉超低 NO<sub>x</sub> 排放。E-mail caoyong@iet.cn。

通信作者简介 周托(1979—)男,博士,高级工程师,研究方向为洁净煤燃烧技术。E-mail zhoutuo@iet.cn。

表1 样品介绍  
Tab. 1 Fly ash and slag

编号	名称	锅炉容量	运行工况
1	飞灰 1	540 t/h	炉内喷钙脱硫
2	炉渣 1	540 t/h	炉内喷钙脱硫
3	飞灰 2	240 t/h	炉内喷钙脱硫
4	炉渣 2	240 t/h	炉内喷钙脱硫
5	飞灰 3	75 t/h	内喷钙脱硫
6	底渣 3	75 t/h	无炉内喷钙脱硫
7	飞灰 4	75 t/h	无炉内喷钙脱硫
8	炉渣 4	75 t/h	无炉内喷钙脱硫
9	飞灰 5	70 MW	无炉内喷钙脱硫
10	飞灰 6	165 t/h	无炉内喷钙脱硫
11	飞灰 7	130 t/h	无炉内喷钙脱硫
12	飞灰 8	260 t/h	无炉内喷钙脱硫
13	飞灰 9	260 t/h	无炉内喷钙脱硫
14	飞灰 10	130 t/h	无炉内喷钙脱硫
15	飞灰 11	130 t/h	炉内喷钙脱硫, 半干法脱硫, 停用电除尘
16	飞灰 12	130 t/h	炉内喷钙脱硫, 半干法脱硫, 投用电除尘
17	飞灰 13	130 t/h	炉内喷钙脱硫, 半干法脱硫, 投用电除尘
18	飞灰 14	130 t/h	半干法脱硫, 停用电除尘

### 1.2.2 元素分析法

利用 Elementar 元素分析仪 vario MACRO cube 进行灰渣含碳量分析。样品在充满载气为 He 和 O<sub>2</sub> 的燃烧管中完全燃烧, 产生的混合气体被送至还原管和吸附柱, 被吸附的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub> 等气体在加热至相应解析温度时析出并被送至热导检测器(TCD)进行相应组分含量分析。

### 1.2.3 热重质谱联用加等效特征图谱法

热重质谱联用加等效特征图谱法(简称 TG-MS & ECSA 法<sup>[13]</sup>), 利用 Netzsch 同步 TG-DSC 热分析仪 STA 449 F3 Jupiter 和 QMS403C 质谱仪进行实验。热重分析仪记录不同温度下样品失质量数据, 质谱仪记录不同逸出产物的离子流强度, 得到不同温度下逸出气体的质核比, 即各个组分的特征值, 利用等效特征图谱法对离子流强度进行解析, 计算出各组分的实时质量流量<sup>[13]</sup>。对逸出气体质量与失质量速率在一定温度范围内进行分别求和, 利用逸出气体总质量求减去失质量速率的和, 得到可燃组分全部燃烧的总氧气消耗量, 即可燃碳燃烧消耗的氧气量, 从而计算得到可燃碳含量。

采用 Ar 为保护气体, 流量为 65 mL/min, 采用 O<sub>2</sub> 为反应气体, 流量为 5 mL/min。用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚取 50~

100 mg 样品置于热重分析仪的天平上, 关闭炉体后进行热重和质谱分析仪的运行参数设置, 以 10 K/min 升温速率进行升温, 从 30 °C 升温至 1 200 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工业分析法

工业分析法测得灰渣中的可燃碳含量如表 2 所示。由表 2 可知, 在分析过程中利用 B 方法检测到灰渣中有水分的存在, 因此 A 方法中忽略水分的影响, 会使得灰渣中可燃碳的含量出现偏差。这说明在取样、冷却或存放过程中灰渣吸收了环境中的水分。因为能排除灰渣中的水分的影响, 故工业分析 B 方法优于 A 方法。

对比灰渣碳酸盐二氧化碳含量的测定结果可发现, 部分样品的碳酸盐二氧化碳含量测定结果出现负值。进行空白实验时测得的数据是稳定的, 但同一样品进行重复实验时测得 CO<sub>2</sub> 含量数据变化较大, 可能是由测量系统误差等原因引起。故按《煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法》未能得到准确的碳酸盐二氧化碳含量的数据, 因此本实验中测得的碳酸盐二氧化碳含量不作为计算灰渣中可燃碳含量 C<sub>12</sub> 的依据。

### 2.2 元素分析方法

由元素分析法原理可知, 利用元素分析方法进行分析时, 灰渣中可能含有的碳酸盐类物质, 在高温条件下分解产生的 CO<sub>2</sub> 被视作可燃碳燃烧产生的 CO<sub>2</sub>, 从而使得可燃碳含量分析结果偏大, 但是该方法可排除自由水、结晶水、结构水以及未燃尽组分中 H 元素燃烧产生的水的影响。由表 2 的中数据可以看出, 用元素分析方法测得的可燃碳含量 C<sub>B</sub> 要明显小于用工业分析方法测得的可燃碳含量 C<sub>11</sub> 和 C<sub>12</sub>。

### 2.3 热重质谱联用加等效特征图谱法

利用 TG-MS & ECSA 法获得的 H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub> 和可燃碳 C<sub>f</sub> 等组分的含量如表 2 所示。因为能排除水分、碳酸盐分解产生的 CO<sub>2</sub> 等物质对可燃碳含量的影响, 所以所测得的可燃碳含量 C<sub>14</sub> 要明显小于工业分析方法和元素分析方法测得的可燃碳含量 C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub> 和 C<sub>B</sub>。

#### 2.3.1 水分含量

由表 2 可知, 在 30~110 °C 范围内逸出的水分非常少, 而样品 2—7 及样品 9 和 15 中几乎看不到水分的逸出, 大部分水分是在超过 110 °C 后才逸出, 这说明灰渣中自由水的含量非常少。根据模型化合物(分别取 Ca(OH)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、CaCO<sub>3</sub> 粉末各 50 mg 混合而成)的气体逸出质量流量图和气体逸出质量流量堆积面积图(图 1 和图 2)可知, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 在温度未到达 100 °C 就已经开始分解, 工业分析法测定是将样品放在 105 °C 的恒温环境中干燥 1.5 h, 因而有大量的

表 2 飞灰及炉渣可燃碳含量  
Tab. 2 Unburned carbon in fly ash and slag %

样 品	工业分析法			元素 分析法					TG-MS & ECSA 分析法				失质量比
	A 方法		B 方法	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{14}^*$	$m(H_2O)$	$m(H_2O)^*$	$m(SO_2)^*$	$m(SO_2)$		
	$A_{ad}$	$C_{fl}$	$M_{ad}$									$[CO_2]$	
1	95.97	4.03	0.31	0.17	3.72	3.11	2.53	2.54	0.02	0.42	0.00	4.92	8.24
2	95.04	4.96	0.13	-0.12	4.83	4.55	3.96	4.02	0.00	0.70	0.00	0.79	6.11
3	96.16	3.84	0.13	0.06	3.71	2.17	1.08	1.10	0.00	0.68	0.00	1.46	4.58
4	98.12	1.88	0.01	0.33	1.87	0.65	0.26	0.27	0.00	1.22	0.00	0.03	1.62
5	86.46	13.54	0.53	-0.33	13.01	12.29	9.13	9.22	0.00	0.79	0.10	0.56	13.28
6	94.54	5.46	0.08	0.12	5.38	5.05	4.60	4.70	0.00	0.42	0.21	0.13	5.15
7	93.01	6.99	0.34	0.09	6.65	6.39	4.44	4.48	0.00	0.41	0.02	0.44	6.62
8	93.87	6.13	0.16	0.12	5.97	5.67	5.03	5.09	0.06	0.34	0.08	0.09	5.25
9	99.18	0.82	0.10	-0.22	0.72	0.52	0.28	0.28	0.00	0.12	0.00	1.09	1.06
10	83.26	16.74	0.59	-0.32	16.15	14.54	9.60	9.77	0.10	1.25	0.24	1.78	18.06
11	73.32	26.68	0.56	0.16	26.12	20.88	16.94	17.11	0.11	2.17	0.08	2.41	22.75
12	79.92	20.08	0.71	-0.11	19.37	15.81	9.48	9.60	0.07	1.64	0.17	2.34	20.25
13	86.93	13.07	0.51	0.18	12.56	12.43	7.23	7.34	0.02	0.79	0.12	1.63	14.53
14	92.44	7.56	0.31	0.12	7.25	6.73	4.05	4.10	0.05	0.41	0.04	1.61	8.62
15	87.37	12.63	0.50	-0.14	12.13	4.39	2.17	2.25	0.00	3.10	0.00	16.67	30.29
16	82.22	17.78	1.25	0.17	16.53	2.77	1.17	1.20	0.18	4.37	0.00	0.13	18.33
17	92.61	7.39	0.17	0.07	7.22	4.63	1.47	1.50	0.02	1.85	0.00	3.65	12.58
18	88.00	12.00	0.61	-0.03	11.39	4.26	2.44	2.49	0.08	3.15	0.00	12.81	28.56

注：工业分析 B 方法中  $C_{12}$  计算时不包含碳酸盐二氧化碳( $CO_2$ )的影响  $m(H_2O)$  指在 30~110 °C 范围内逸出水分总质量在飞灰或炉渣中所占的比例； $m(H_2O)^*$  指在 110~815 °C 范围内逸出水分总质量与飞灰或炉渣总质量之比的 100 倍  $m(SO_2)^*$  指在 30~550 °C 范围内逸出  $SO_2$  的总质量与飞灰或炉渣总质量之比的 100 倍  $m(SO_2)$  指在 815~1 200 °C 范围内逸出  $SO_2$  的总质量在飞灰或炉渣中所占的比例 失质量比为 1 200 °C 恒温阶段最后时刻的失质量与总样品质量之比  $C_{14}^*$  计算时不考虑飞灰或炉渣中未燃尽组分中 H、S 等元素的影响。

结晶水逸出，而在 TG-MS & ECSA 法并无恒温过程，因此逸出水的含量非常少，从而使得用工业分析法测

得的水含量  $M_{ad}$  要明显高于用 TG-MS & ECSA 法测得的水分含量  $m(H_2O)$ 。

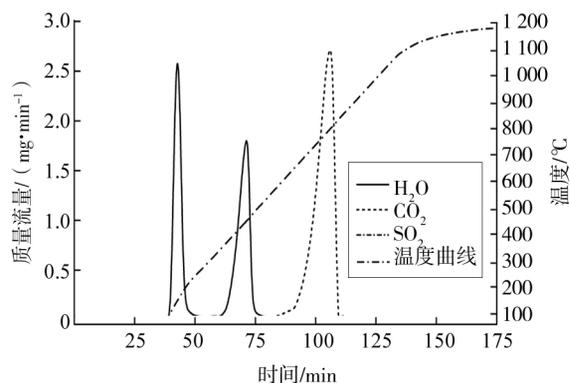


图 1 模型化合物中气体逸出质量流量

Fig. 1 Mass flow rate of evolution gas in model compound

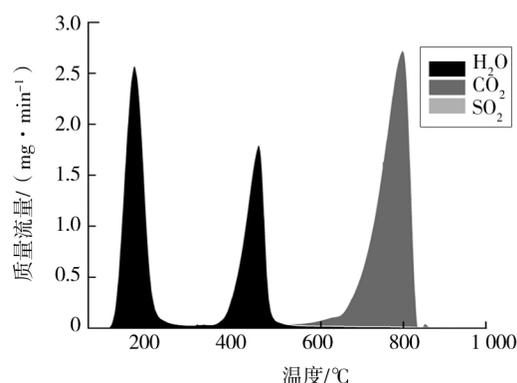


图 2 模型化合物中气体逸出流量堆积面积图

Fig. 2 Stack area graph of evolution gas in model compound

从图 1 和图 2 可看出，水分逸出峰发生在 110~200 °C 和 300~450 °C 范围内。由样品 2、5、14、15、18 及

其他样品的气体逸出质量流量图和气体逸出质量流量堆积面积图见图 3—12。

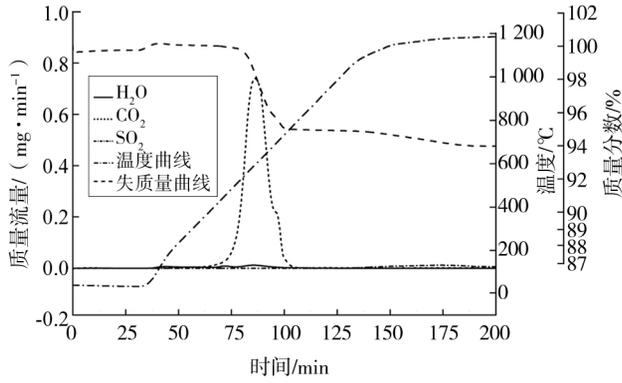


图3 样品2中气体逸出质量流量

Fig. 3 Mass flow rate of evolution gas in Sample 2

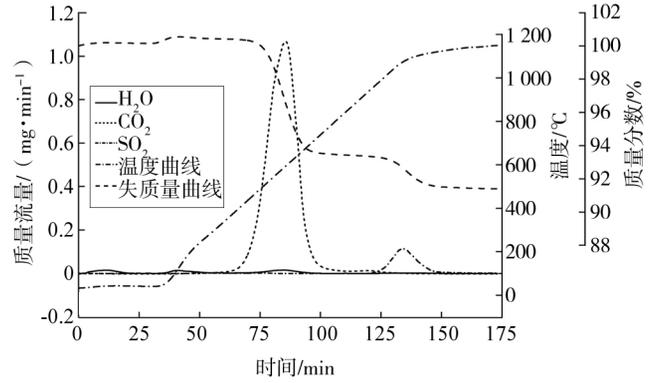


图7 样品14中气体逸出质量流量

Fig. 7 Mass flow rate of evolution gas in Sample 14

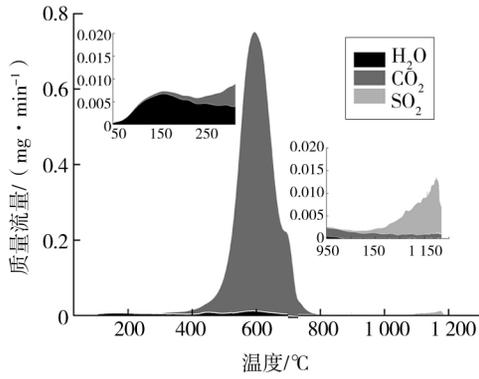


图4 样品2中气体逸出流量堆积面积图

Fig. 4 Stack area graph of evolution gas in Sample 2

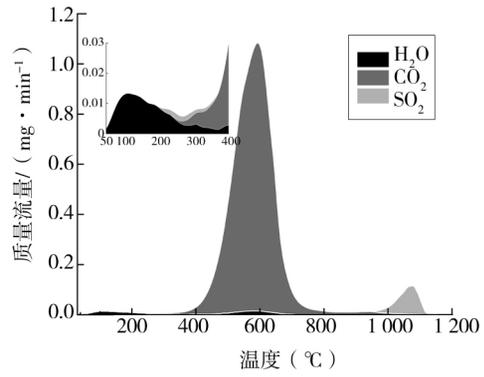


图8 样品14中气体逸出流量堆积面积图

Fig. 8 Stack area graph of evolution gas in Sample 14

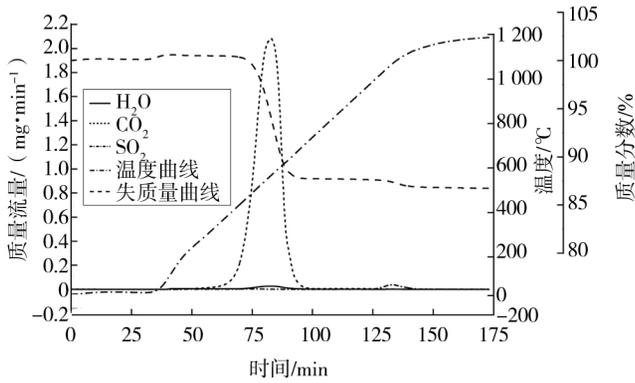


图5 样品5中气体逸出质量流量

Fig. 5 Mass flow rate of evolution gas in Sample 5

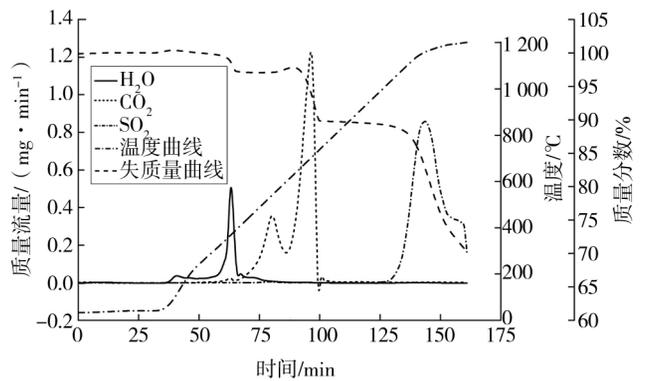


图9 样品15中气体逸出质量流量

Fig. 9 Mass flow rate of evolution gas in Sample 15

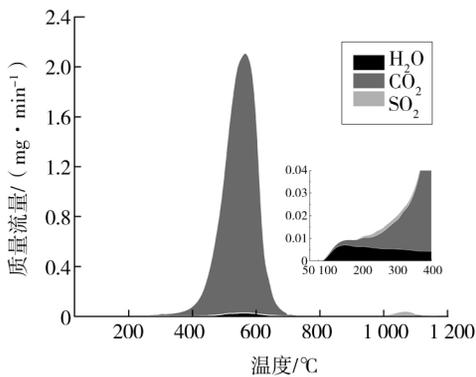


图6 样品5中气体逸出流量堆积面积图

Fig. 6 Stack area graph of evolution gas in Sample 5

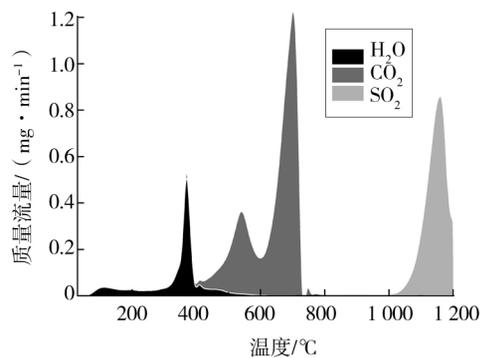


图10 样品15中气体逸出流量堆积面积图

Fig. 10 Stack area graph of evolution gas in Sample 15

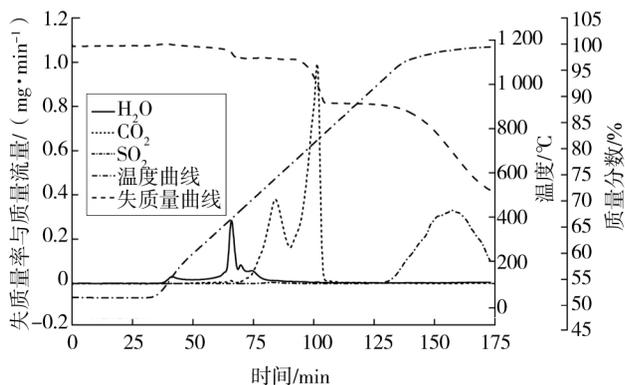


图 11 样品 18 中气体逸出质量流量  
Fig. 11 Mass flow rate of evolution gas in Sample 18

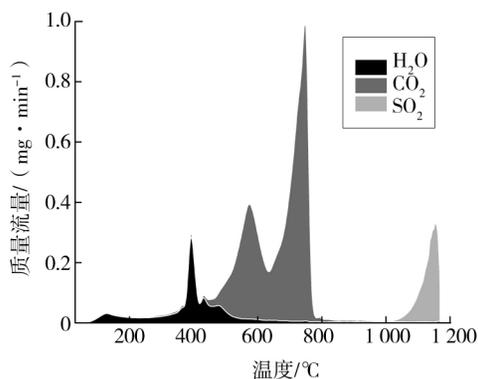


图 12 样品 18 中气体逸出流量堆积面积图  
Fig. 12 Stack area graph of evolution gas in Sample 18

由图可知,灰渣中水分逸出峰位置主要集中在温度 110~200 °C 和 300~450 °C 范围内。样品与模化合物中水逸出峰位置几乎完全重叠。由表 1 可知样品 15、16、17、18 是采用炉内喷钙脱硫或采用尾部干法脱硫时的灰样,飞灰中含有  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,而当加热至约 110 °C 时,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  开始失去水形成  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,进一步加热之后,至约 163 °C 时,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  开始失去水形成  $\text{CaSO}_4$ <sup>[17]</sup>。由此可判断,在 110~200 °C 范围内有水分逸出峰的灰渣中有  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的存在,在 350~450 °C 范围内有水分逸出峰的灰渣中有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在。灰渣是煤粉经 850~950 °C 高温灼烧后形成,所以水分是灰渣在冷却、取样、存放过程中吸收的,或来自脱硫剂消石灰中的结构水。

从样品的质量流量图和堆积面积图中都可看到,水在 550~650 °C 范围内有一个非常小的逸出峰,与  $\text{CO}_2$  逸出峰的位置几乎在同一温度段,可以判断这个峰是由未燃尽组分中的 H 元素燃烧释放出的水引起。从该部分水的面积可看出未燃尽组分中 H 燃烧产生的水在灰渣逸出气体中所占的比例极小,因此大部分的水来自于空气、烟气或消石灰等。

由上述分析可知,利用 TG-MS & ECSA 法可以定量测量自由水、结晶水、结构水和未燃尽组分中 H 元

素燃烧产生的水含量,而利用工业分析法时只能测得自由水和部分结晶水的含量,并将其余结晶水、结构水和未燃尽组分中 H 元素燃烧产生的水视为可燃碳,从而使测量结果产生偏差。

### 2.3.2 二氧化硫含量

由图 1 和图 2 可知,在温度低于 1 200 °C 时并没有检测到  $\text{SO}_2$  的逸出,说明温度低于 1 200 °C 时,  $\text{CaSO}_4$  还未开始分解。在 900~1 000 °C 范围内,除样品 17 逸出的气体中未检测到有  $\text{SO}_2$  的逸出外,其它样品逸出的气体中均检测到  $\text{SO}_2$  的存在且逸出峰的位置出现在 1 200 °C 之前,说明飞灰及炉渣中含有的  $\text{CaSO}_4$  热分解时活化能降低。由于温度低于 815 °C 时,灰渣中  $\text{CaSO}_4$  并未开始分解,因此利用工业分析法和 TG-MS & ECSA 法测定可燃碳含量时,可排除  $\text{CaSO}_4$  分解产生的  $\text{SO}_2$  对飞灰及炉渣中可燃碳含量的影响。

从图 3—12 中可以看出,有大量  $\text{CO}_2$  逸出的温度段(550~815 °C)内,均未检测到  $\text{SO}_2$  的逸出,同时在其它样品的分析数据中也得到相同的结果。由表 2 中可知,样品 5—8 及样品 10—14 在 200~550 °C 范围内均检测到有微量  $\text{SO}_2$  的逸出(见图 6 和图 8),其可能是由含硫物质燃烧产生。

### 2.3.3 可燃碳的含量

由图 3—12 可知,  $\text{CO}_2$  的逸出峰发生在较广的温度范围内,主要集中在 400~800 °C 范围内。由图 4、10、12 可看出有多个  $\text{CO}_2$  逸出峰存在,这说明飞灰及炉渣中不止一种物质在升温过程中释放出  $\text{CO}_2$  气体,因此  $\text{CO}_2$  的逸出峰是由多种物质释放  $\text{CO}_2$  形成的叠加峰。仅由气体逸出质量流量图和堆积面积图无法区分可燃碳燃烧产生的  $\text{CO}_2$  和碳酸盐类物质分解产生的  $\text{CO}_2$ 。可燃碳燃烧释放  $\text{CO}_2$  时需要消耗  $\text{O}_2$ ,而碳酸盐类物质分解时不消耗  $\text{O}_2$ ,因此可以利用总的氧气消耗量来计算可燃碳含量。

对于样品中可燃组分在 550~650 °C 范围内 H 燃烧时产生的水分,以及在 200~550 °C 范围内产生的  $\text{SO}_2$ ,可分别求得对应温度范围内水分和  $\text{SO}_2$  的总质量,从而计算该部分水分和  $\text{SO}_2$  形成所消耗的  $\text{O}_2$  的质量。计算可燃碳含量时将这部分  $\text{O}_2$  消耗量从总的氧气消耗量中减去。

利用 TG-MS & ECSA 法可排除水和碳酸盐类物质分解产生的  $\text{CO}_2$  对飞灰及炉渣中可燃碳含量分析的影响,精确定量计算灰渣中可燃碳的含量。而工业分析法和元素分析法不能排除碳酸盐类物质分解产生的  $\text{CO}_2$  的影响。

### 2.3.4 可燃碳含量对比分析

表 3 为相对误差分析表,由表可知  $\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$ ,说明

进行灰渣中可燃碳含量测定时,采用工业分析法误差最大,因该方法无法排除结晶水、结构水、碳酸盐类物质和未燃尽组分中 H、S 等元素的影响;采用元素分析法误差次之,该方法可有效排除水的影响且无法排除碳酸盐类物质的影响;采用 TG-MS&ECSA 法测定的可燃碳含量最精确,可排除自由水、结晶水、结构水、碳酸盐类物质和未燃尽组分中 H、S 等元素的影响。

表3 相对误差分析表

Tab. 3 Relative error analysis %

样品	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$
1	59.56	47.28	23.13	0.40
2	25.17	21.89	14.82	1.52
3	253.96	241.98	100.03	1.85
4	626.72	622.86	151.26	3.85
5	48.31	42.51	34.62	0.99
6	18.62	16.88	9.71	2.17
7	57.27	49.62	43.77	0.90
8	21.79	18.61	12.65	1.19
9	196.10	159.99	87.77	0.00
10	74.31	68.17	51.41	1.77
11	57.50	54.19	23.26	1.00
12	111.91	104.41	66.85	1.27
13	80.69	73.64	71.84	1.52
14	86.89	79.23	66.38	1.23
15	481.81	458.77	102.23	3.69
16	1 424.22	1 317.06	137.46	2.56
17	404.17	392.58	215.88	2.04
18	392.63	367.59	74.88	2.05

注  $\delta_1=(C_{11}-C_{14})/C_{14}$   $\delta_2=(C_{12}-C_{14})/C_{14}$   $\delta_3=10(C_{13}-C_{14})/C_{14}$   $\delta_4=(C_{14}^*-C_{14})/C_{14}$ 。

由表2可知,飞灰及炉渣中的可燃碳较少,未燃尽组分中 H、S 等元素含量则更少。由表3可知不考虑未燃尽组分中 H、S 等元素时,计算得到可燃碳含量相对误差  $\delta_4$  均控制在 5% 以内,因此利用 TG-MS & ECSA 法进行可燃碳含量测定时,未燃尽组分中 H、S 等元素燃烧对可燃碳含量分析产生的影响可忽略不计。

对比表3中无炉内喷钙脱硫样品5—14,采用炉内喷钙脱硫样品1—4和采用尾部半干法脱硫样品15—18的相对误差发现:不采用喷钙脱硫时  $\delta_1$  在 10%~200%  $\delta_3$  在 9%~90%;采用炉内喷钙脱硫时  $\delta_1$  在 25%~630%  $\delta_3$  在 14%~160%;采用尾部半干法脱硫时  $\delta_1$  在 390%~1 430%  $\delta_3$  控制在 70%~220%  $\delta_4$  几乎不受炉内喷钙脱硫和尾部半干法脱硫的影响。采用工业分析法和元素分析法进行灰渣中可燃碳含量测定会因水分、消石灰、碳酸盐类物质的存在产生很大

误差,尤其是采用炉内喷钙脱硫和尾部半干法脱硫技术时,误差会更大,而 TG-MS & ECSA 法的测量结果几乎不受炉内脱硫和半干法脱硫的影响。

### 3 结论

1) 利用工业分析法、元素分析法和 TG-MS & ECSA 法进行飞灰及炉渣中可燃碳含量分析时, TG-MS & ECSA 法测量结果最精准,工业分析法的误差最大,元素分析法的误差次之。

2) 利用 TG-MS & ECSA 法进行飞灰及炉渣中可燃碳含量分析时,可排除自由水、结晶水、结构水、碳酸盐类物质以及未燃组分中 H、S 等元素的影响,实现飞灰及炉渣中可燃碳含量的精确定量测量。

### 参考文献(References):

- [1] EVANS T G, YIP V, CUTMORE N G, et al. Microwave technique for on-Line determination of unburnt carbon in fly ash [C]// Microwave Conference, 1992. APMC 92. 1992 Asia-Pacific. IEEE, 1992:563-566.
- [2] 刘文鹏,王乃文. 飞灰含碳量在线监测技术在电站锅炉上应用的探讨[J]. 电站系统工程, 1994(1):52-54.
- [3] OUAZZANE A K, CASTAGNER J L, JONES A R, et al. Design of an optical instrument to measure the carbon content of fly ash[J]. Fuel, 2002, 81(15):1907-1911.
- [4] 何伦英,徐丽辉. 红外吸收法测定碳含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2006, 15(4):13-14.
- [5] 潘理黎,王佳莹,杨玉峰等. 火电厂飞灰含碳量在线监测设备现状[J]. 热力发电, 2008, 37(11):10-14.
- [6] 杨振华,向钟,杨健康. 低能 X 射线散射荧光法快速测煤灰及炉渣中的残碳量[J]. 煤质技术, 2003(2):44-46.
- [7] BROWN R C, DYKSTRA J. Systematic errors in the use of loss-on-ignition to measure unburned carbon in fly ash [J]. Fuel, 1995, 74(4):570-574.
- [8] 岳光溪,王启民,李金平等. 烧失量法测量石灰石炉内脱硫飞灰碳的系统误差[C]// 锅炉专业委员会第二次学术交流会议. 2005.
- [9] 王启民,王玉召,吕俊复等. 烧失量法测量循环流化床锅炉飞灰碳的系统误差[J]. 热能动力工程, 2006, 21(6):585-589.
- [10] 吕太,张墨,毕春丽等. 循环流化床锅炉飞灰含碳量的测定方法探讨[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(1):17-19.
- [11] 孙刚,齐国利. 工业锅炉能效测试的炉渣和飞灰含碳量测定方法[J]. 节能技术, 2014, 32(2):155-157.
- [12] 吕俊复,侯祥松,任维,等. 循环流化床锅炉灰渣可燃物测试方法研究[J]. 热力发电, 2003, 32(10):14-17.
- [13] XIA H, WEI K. Equivalent characteristic spectrum analysis in TGMS system[J]. Thermochemica Acta, 2015, 602:15-21.
- [14] 电力部电厂化学标准化技术委员会. 飞灰和炉渣可燃物测定方法: DL/T 567.6—1995[S]. 北京:中国电力出版社, 1995.
- [15] 全国煤炭标准化技术委员会. 煤的工业分析方法: GB/T 212—2008 [S]. 北京:中国标准出版社, 2004.
- [16] 全国煤炭标准化技术委员会. 煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法: GB/T 218—1996[S]. 北京:中国标准出版社, 1997.
- [17] 天津化工研究院. 无机盐工业手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.