

文章编号:1000-582X(2007)08-0026-04

3 种添加剂对石灰石固硫效率的影响

张 力, 屈紫懿, 唐 强, 冉景煜

(重庆大学 动力工程学院, 重庆 400030)

摘 要:针对循环流化床炉内固硫效率较低的现状,采用含硫量 1.8% 的煤矸石、含硫量 1.98% 的煤,选择石灰石为脱硫剂,按 Ca: S 为 2,混合煤与脱硫剂;并选用 NaCl、K₂CO₃ 和象草作为脱硫添加剂,分别按不同比例与石灰石混合;使用快速智能定硫仪进行脱硫实验。实验结果表明这 3 种添加剂可以提高石灰石脱硫率,800℃ 时脱硫效率最高。NaCl、K₂CO₃ 和象草的配比分别为 1%、1% 和 20% 时,煤矸石的脱硫效率最高。NaCl、K₂CO₃ 和象草配比分别为 2%、1%、20% 时,煤的脱硫效率最高。

关键词:煤矸石;添加剂;脱硫效率;干法脱硫

中图分类号:X701.3

文献标志码:A

1 研究背景

煤矸石是聚煤盆地煤层沉积过程的产物,是成煤过程中与煤伴生的含碳岩石,一般碳及有机挥发分等可燃物质约占 20%,灰分约占 80%,此外还含有可观的包括微量元素和稀有元素在内的伴生元素。灰分化学组成范围见表 1。煤矸石具有低挥发分、高灰分、高硫分、低热值和难燃烧等特点,综合利用煤矸石,不仅能节约能源,还能减少污染,有很高经济和社会效益。

表 1 煤矸石的化学组成 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	烧失量
40~60	15~35	1~7	1~4	2~9	1~2.5	2~17

循环流化床是适合低热值、高灰分和高硫分煤矸石燃烧的清洁燃烧技术。循环流化床炉内干法脱硫具有系统简单、投资省、占地面积小、运行费用低等优点。石灰石以其资源丰富、价格低廉而常被作为首选的固硫剂。但是炉内脱硫效率较低,尤其在高温条件下,脱硫效果更差,限制了炉内干法脱硫的推广应用。研究人员尝试利用各种不同类型的添加剂来改进石灰石煅烧产物 CaO 的孔隙结构,从而改善其脱硫性能。Izquierdo 等^[1]在固定床连续反应装置上定量研究了 CaCl₂、NaOH 等添加剂对于干法脱硫效率的影响,CaCl₂ 是研究的几种添加剂中效果最好的添加剂。Fidel 等^[2]的研究也得出了相同的结论,同时他们认为

NaOH 也是不错的添加剂。Paolo 等^[3]用 NaCl 溶液处理粒径 0.5~1.5mm 的石灰石,发现在 850℃ 时,用 2% 浓度的 NaCl 溶液浸泡过的石灰石可比处理前脱硫率提高了近 8 个百分点,郑瑛^[4]也进行了类似的脱硫实验,在石灰石中加入几种不同比例的添加剂,发现 Ba(OH)₂、Sr(OH)₂、KOH 和 K₂CO₃ 是表现最好的几种添加剂。

煤矸石与煤的热解特性、燃烧特性和硫析出特性有较大的差别,针对煤矸石的流化床干法脱硫研究较少。研究煤矸石脱硫添加剂的配比、脱硫机理和最佳反应温度等可以为煤矸石的燃烧利用提供技术支撑。

2 实 验

2.1 实验样品

实验选用含硫量为 1.8% 的重庆中梁山煤矸石,以及含硫量为 1.98% 的煤。煤矸石工业及元素分析如表 2 所示。选择石灰石为脱硫剂,添加剂包括 3 种:NaCl(分析纯含量 ≥ 99.5%)、K₂CO₃(分析纯含量 ≥ 99.0%),空气干燥的象草。添加剂配比如表 3。

表 2 煤矸石工业及元素分析 %

M _{ad}	V _{ad}	FC _s	A _{ad}
1.3	15.18	25.55	57.97
C	H	N	S
28.6	2.5	0.79	1.8

收稿日期:2007-03-27

基金项目:重庆市科技攻关项目(CSTC,2005AC6028)

作者简介:张力(1956-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事燃烧与环保工程的研究,(E-mail)quziyiyi@163.com。

表3 添加剂与脱硫剂的配比 %

添加剂	1号	2号	3号
NaCl	1	2	4
K ₂ CO ₃	0.5	1	4
象草	20	30	

按 Ca/S=2,称取石灰石和煤矸石,再按添加剂与脱硫剂的质量比加入添加剂。制成粒度为120目的实验样品,在干燥箱中干燥后待用。煤中添加相同配比的NaCl、K₂CO₃、象草,用同样方法制备实验样品。

2.2 实验装置

用KZDL-3B型快速智能定硫仪及库仑滴定法测定硫分,计算可得脱硫效率。定硫仪用碳硅棒加热,外带测量和控制温度部分。每次实验取样品50mg,置于刚玉舟内,在800~1000℃之间进行实验。定硫仪预先加热到实验温度,实验时由自动控制机构将刚玉舟送入定硫仪,低温区停留45s,高温区脱硫4.75min。

3 实验结果及分析

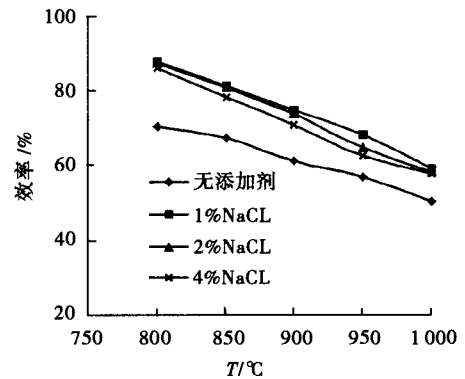
3.1 NaCl的影响

煤矸石脱硫效果如图1(a)所示。3种配比添加剂都不同程度提高了脱硫效率,脱硫率随温度升高而降低。800℃时达到最佳脱硫效果,脱硫率增加最多,温度高于900℃时,脱硫效率下降很快。添加剂1%的配比提高脱硫率的效果最佳,800℃脱硫效率最高,为87.8%;1000℃时脱硫率59.3%,提高脱硫率的效果仍然明显。脱硫效率的增加与添加剂的含量不成正比。1%的比对脱硫率影响最大。

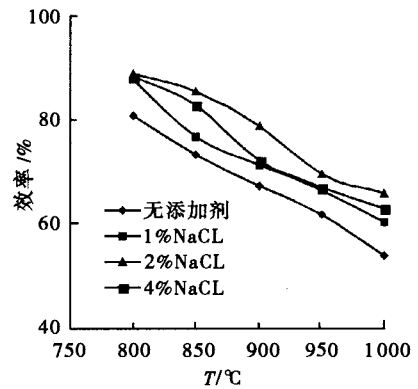
煤添加NaCl的脱硫效果如图1(b)所示。3种配比的添加剂都增加了石灰石脱硫效率。脱硫率随温度升高而降低,降低的趋势与煤矸石相比较小。添加剂的最佳配比为2%,最佳反应温度为800℃,最高脱硫率为89.1%,1000℃时脱硫率为65.7%。温度高于850℃时,脱硫效率随温度下降较快。脱硫效率与添加剂含量不成正比。添加剂含量增加到4%时脱硫率略有降低。

3.2 K₂CO₃的影响

煤矸石脱硫效果如图2(a)所示,K₂CO₃增强了脱硫剂的脱硫效果。脱硫效率随温度增加而下降。1%的K₂CO₃在800℃时脱硫效果最佳,脱硫效率达到86.8%。0.5%与4%的比对脱硫效率影响较小。温度高于900℃时,脱硫率下降趋势较大。与添加NaCl相比,随着温度的升高脱硫率下降趋势较小,在1000℃时,1%K₂CO₃脱硫率为56.4%。K₂CO₃含量为0.5%时,比无添加剂的脱硫效率高,但是低于其它2种配比的脱硫效率。脱硫率与添加剂含量不成正比,4%比1%的脱硫率低。



(a) 煤矸石



(b) 煤

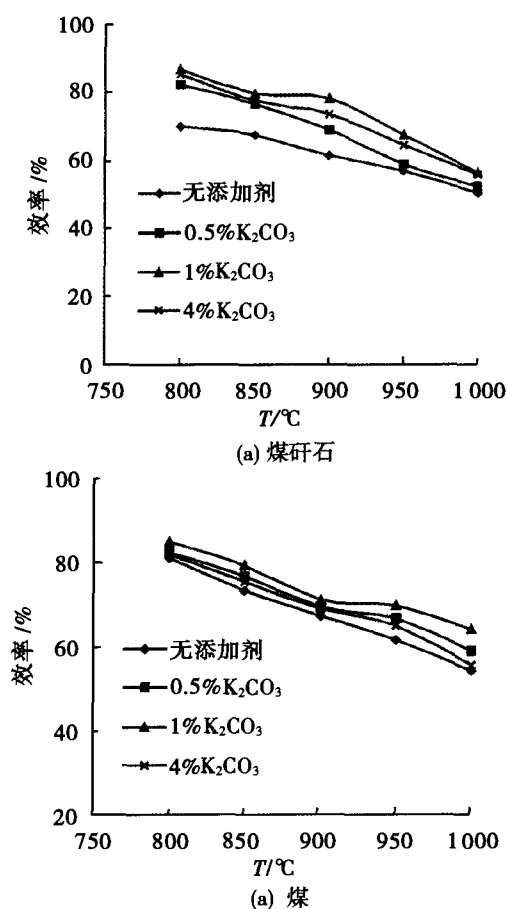
图1 NaCl对脱硫效率的影响

煤添加K₂CO₃的脱硫效率如图2(b)所示。3种配比添加剂都不同程度增加了石灰石脱硫效率,随着温度升高脱硫率降低。最佳反应温度为800℃,最佳配比1%,脱硫率最高为84.9%;1000℃时,脱硫率为64.2%,石灰石脱硫率增加了10.2%。4%的配比增加脱硫率最低。脱硫率的增加不与添加剂含量成正比。3种配比添加剂,在800~900℃之间,脱硫率随温度增加下降趋势较大。

3.3 象草的影响

煤矸石添加象草脱硫效果如图3(a)所示,2种配比都增强了脱硫剂的脱硫效果,30%的比对脱硫率影响较小。脱硫效率随着温度升高而降低,在800~900℃之间脱硫效率下降较快,900℃以后下降相对较慢。20%的配比在800℃时达到最高脱硫效率78.6%,在1000℃脱硫率为59.2%。

象草对煤脱硫效果的影响如图3(b)所示。20%的配比在800℃时,达到最高脱硫率86.5%,石灰石脱硫率提高了5.7%。对石灰石脱硫率提高最大的是20%的配比在850℃时,脱硫率提高了7%。30%的比对煤脱硫率影响较小,特别是在950℃和1000℃时。比较煤矸石与煤,象草对煤矸石脱硫率的提高程度显然大于煤。

图2 K₂CO₃对脱硫效率的影响

3.4 结果分析

Ca/S一定时,影响脱硫剂的利用率及脱硫效率的主要因素有脱硫剂的孔径大小,比孔容积,比表面积等。添加剂就是通过影响脱硫剂的孔结构来改变脱硫率的。

添加剂在炉内高温作用下蒸发,在钙基脱硫剂内形成多孔结构,并可进一步扩大CaO在煅烧时形成的气孔。其中有些无机盐由于爆孔的作用,也会增加脱硫剂的孔洞的数目和孔径,使SO₂、O₂可进入CaSO₄与未反应的CaO继续作用。同时,具有较低熔点的碱金属化合物在CaCO₃分解和固硫过程中存在于钙基表面,不仅自身会形成熔融状态的液相,而且还会与一些CaO、CaSO₄形成低熔点的液相共熔物。液相共熔物的形成增加了碱金属离子迁移和扩散能力,导致CaO的孔径增大,空隙变多,比表面积增大,且这种离子迁移能力的增加,也有利于改善高温区的CaO的烧结。而且,添加剂与脱硫剂充分混合,制成粉末状,其细小的粒径也是提高脱硫剂比表面积的一个因素。NaCl和K₂CO₃与CaSO₄、CaO生成低熔点共熔物,促进吸收剂颗粒以及CaSO₄产物层发生破裂,增大了其比表面积,有利于SO₂在CaSO₄产物层中的扩散,含硫

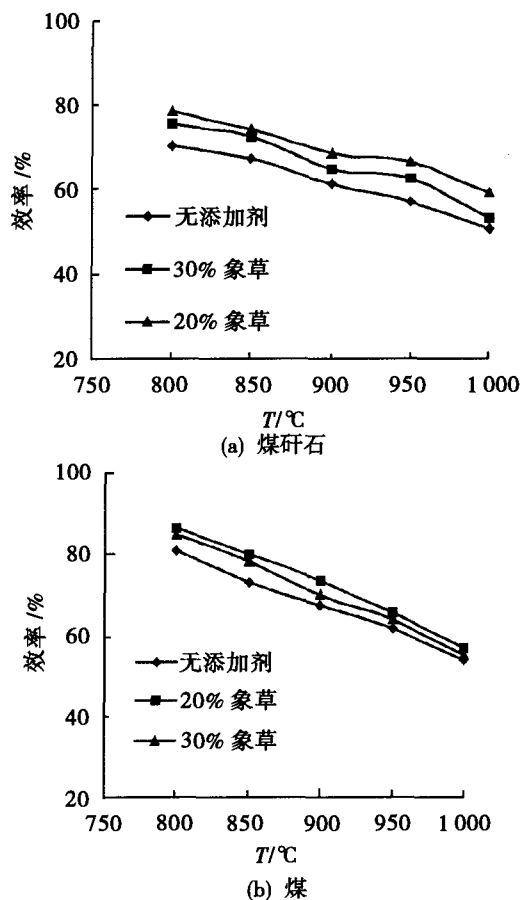


图3 象草对脱硫效率的影响

气体与脱硫剂充分接触,脱硫反应持续时间更长,从而提高脱硫效率。傅勇等^[5]的研究表明在CaO中加入少量钠离子添加剂可以阻止CaSO₄的分解,提高固硫率,其效用与钠离子的投入形式无关,钠离子的作用机理为同离子效应和产物包藏作用。NaCl的存在使得CaO的脱硫效果对其颗粒大小的依赖性减弱。

象草加入到脱硫剂中,使脱硫剂粒子因为含有象草纤维而不能紧密连接,导致脱硫剂颗粒表面较疏松,有较大的孔隙,促进了SO₂气体在脱硫剂孔隙中的扩散。含有象草纤维的钙基脱硫剂扩散系数随反应进行下降的程度比纯钙基脱硫剂缓慢得多。张洪^[6]指出含有惰性杂质的固硫剂的产物层膨胀系数小于纯CaO固硫剂的产物层的膨胀系数,因此减缓了脱硫剂颗粒孔隙的封闭,促进SO₂气体在脱硫剂孔隙中的扩散,进而使反应后期的CaO转化率仍有增长。3种添加剂都存在最佳投入范围,而不与添加剂的投入量成正比。这是因为,过多添加剂的加入增加了脱硫剂的反应速度,伴随脱硫产物生成速度也加快,使脱硫剂内部不能与SO₂进一步反应,缩短了脱硫反应持续时间,由此降低了脱硫率。由于不同添加剂对脱硫剂孔结构影响不一样,所以存在不同最佳配比及反应条件。

对比煤矸石与煤的脱硫效果,无添加剂时石灰石

在煤中的脱硫率高于在煤矸石中的脱硫率;添加 NaCl 后,煤矸石与煤存在不同的最佳配比。煤矸石的最佳脱硫率为 87.8%,煤的最高脱硫率为 89.1%,煤矸石最佳配比中脱硫率的提高大于煤脱硫率的提高。添加 K_2CO_3 时,煤矸石与煤存在相同的最佳配比。煤矸石最佳脱硫率为 86.8%,煤的最佳脱硫率为 84.9%,添加剂在煤矸石中的促进作用好于煤。煤矸石中含有的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等金属氧化物对硫的固定有促进作用。 Fe_2O_3 对脱硫反应具有一定的催化作用,有效降低反应活化能,使反应更加容易。 Al_2O_3 也可以抑制固硫产物的高温分解,同时可以形成具有高热稳定性的 $CaSO_4$ 、CaO 和 Al_2O_3 的复盐,且此产物可以覆盖或包裹 $CaSO_4$ 晶体的表面,抑制 $CaSO_4$ 分解,也可有效提高固硫效果。

4 结 论

1) 实验证明对含硫 1.98% 的煤和含硫 1.8% 的煤矸石, $Ca/S=2$ 时, NaCl、 K_2CO_3 和象草都能够提高石灰石的脱硫效率。

2) 煤矸石脱硫过程中 3 种添加剂都存在各自的最佳配比, NaCl 为 1%, K_2CO_3 为 1%, 象草为 20% 时, 反应温度为 800 °C 时, 脱硫效率提高最大。

3) 煤的脱硫过程中, 添加剂的最佳配比分别是 NaCl 为 2%, K_2CO_3 为 1%, 象草为 20%; 最佳反应温

度在 800 °C。

4) 添加剂能够改变脱硫剂的微观结构, 减缓 $CaSO_4$ 的分解速度, 提高脱硫率, 这对于抑制流化床脱硫产物 $CaSO_4$ 高温分解, 提高炉内干法脱硫率有重要意义。3 种添加剂来源较广, 价格低廉, 适合工业应用。

参考文献:

- [1] IZQUIERDO J F, FITE C, CUNILL F, et al. Kinetic study of the reaction between sulfur dioxide and calcium hydroxide at low temperature in a fixed-bed reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 76(1):113-123.
- [2] CUNILL FIDEL, IZQUIERDO JOSE F, MARTINEZ JUAN C, et al. Influence of different additives on the reaction between hydrated lime and sulfur dioxide [J]. Environmental Progress, 1991, 10(4):273-277.
- [3] PAOLO D, GENNARO D, PAOLO G, et al. An investigation of the influence of sodium chloride in the desulfurization process of limestone [J]. Fuel, 1992, 71:831-834.
- [4] 郑瑛. 几种添加剂对石灰石固硫影响的研究 [J]. 煤炭转化, 2003, 26(2):68-71
- [5] 傅勇, 林国珍. 型煤燃烧固硫的钠离子效应 [J]. 环境化学, 1994, 13(6):492-493.
- [6] 张洪. 燃煤流化床高效脱硫剂的开发研究 [D]. 北京: 清华大学, 1992:29-40.

Experimental Study of Three Additives Effect on Limestone Desulfurization Efficiency

ZHANG Li, QU Zi-yi, TANG Qiang, RAN Jin-yu

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: According to the low desulfurization efficiency of the limestone in CFB. The authors use the coal residue with sulfur of 1.8% and coal with sulfur of 1.98%. Limestone is chosen as the desulfurizing agent. Mix the coal and limestone with the $Ca/S=2$. NaCl, K_2CO_3 and Pennisetum are chosen as desulfurizing additive, which are added into limestone with different content respectively. The desulfurization experiment is carried out by sulfur capture. The results show that the additives can increase the desulfurization efficiency of the limestone, and the optimal reaction temperature is 800 °C. For the coal residue, the optimal additive ratios of NaCl, K_2CO_3 and Pennisetum are 1%, 1% and 20%, respectively. When NaCl is 2%, K_2CO_3 is 1%, and Pennisetum is 20% the coal has the best desulfurization efficiency.

Key words: coal residue; additive; desulfurization efficiency; dry desulfurization