

钙基固硫剂在煤泥燃烧中的变化及固硫效果研究

常可可¹, 马志斌^{1,2}, 杨凤玲^{1,2,3}, 程芳琴^{1,2,3}

(1. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006; 2. 山西低附加值煤基资源高值利用协同创新中心, 山西 太原 030006; 3. 煤电污染物控制与资源化利用山西省重点实验室, 山西 平朔 036800)

摘要:为降低煤泥燃烧过程 SO₂ 排放,以煤泥为原料,分别利用 X 射线衍射仪(XRD)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析煤灰中矿物组成和化学组成,研究了 2 种钙基固硫剂(CaCO₃、CaO)在煤泥燃烧过程中的演变行为和不同条件下的固硫效果。结果表明,当燃烧温度低于 820 ℃时,2 种固硫剂在燃烧过程中均主要转化为硬石膏和石灰,不与煤泥中的矿物质发生反应。当燃烧温度高于 820 ℃时,固硫剂转化为硬石膏和生石灰,而生石灰又与煤灰中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 反应生成了钙黄长石。当燃烧温度超过 1 000 ℃时,部分固硫产物 CaSO₄ 发生分解,导致固硫率降低。煤泥和固硫剂混合制备成型煤,能够显著提高固硫效果。

关键词:煤泥;固硫剂;矿物质;型煤;固硫效果

中图分类号:TQ520.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)05-0059-05

Transformation and performance of calcium-based sulfur retention agents during coal slime combustion

CHANG Keke¹, MA Zhibin^{1,2}, YANG Fengling^{1,2,3}, CHENG Fangqin^{1,2,3}

(1. Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Shanxi Collaborative Innovation Center of High Value-added Utilization of Coal-related Wastes, Taiyuan 030006, China;

3. Coal Combustion Pollution Controlling and Utilization of Shanxi Province Key Laboratory, Pingshuo 036800, China)

Abstract:To decrease the emission of SO₂ during coal slime combustion, the mineral composition and chemical composition of coal ash were analyzed using XRD and ICP. The transformation and sulfur capture efficiency of CaCO₃ and CaO during coal slime combustion were investigated. When the temperature was lower than 820 ℃, the CaCO₃ and CaO mainly transformed to anhydrite and lime which didn't react with the mineral composition in coal slime. When the temperature was higher than 820 ℃, the CaCO₃ and CaO transformed to anhydrite and quick lime, and the quick lime reacted with silicon dioxide and aluminum oxide to form gehlenite. When the temperature was above 1 000 ℃, some of sulfur retention products CaSO₄ began to break down, so the sulfur capture efficiency reduced. Compared with the briquette prepared using coal slime only, the addition of sulfur retention agents could improve sulfur capture efficiency obviously.

Key words: coal slime; sulfur retention agent; mineral; briquette; sulfur capture efficiency

0 引 言

煤泥是煤炭分选过程中分离出的含有各种杂质的燃料,其细颗粒含量很高,具有高水分、高灰分、高

黏性的特点,不易被有效利用^[1-2]。目前煤泥的利用率较低,大量堆积对周边环境造成了严重的威胁^[3-4]。近年来,循环流化床锅炉在我国尤其是山西省得到了快速发展,具有燃料适应性广、燃烧效率

收稿日期:2016-03-23;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.011

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2013BAC14B00);山西省煤基重点科技攻关项目(MD2014-03, MD2015-01);山西省科技重大专项资助项目(20131101027)

作者简介:常可可(1991—),男,山西晋城人,硕士研究生,研究方向为低品位煤资源化利用及环境影响综合评价。E-mail:1003955619@qq.com
通讯作者:程芳琴,教授,研究方向为固体废弃物资源化利用。E-mail:cfangqin@163.com

引用格式:常可可,马志斌,杨凤玲,等.钙基固硫剂在煤泥燃烧中的变化及固硫效果研究[J].洁净煤技术,2016,22(5):59-63,69.

Chang Keke, Ma Zhibin, Yang Fengling, et al. Transformation and performance of calcium-based sulfur retention agents during coal slime combustion[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 59-63, 69.

高、负荷调节范围大等诸多优点,是实现低热值煤高效利用的有效途径^[5-6]。煤泥的发热量低^[7],将煤泥制备成型煤,在循环流化床锅炉与煤矸石掺烧发电是实现煤泥高效洁净利用的有效方式^[8-9]。

循环流化床锅炉采用炉内固硫,目前所用的固硫剂主要是钙基固硫剂。研究钙基固硫剂在煤泥燃烧过程中的变化及固硫效果,有助于优化煤泥燃烧条件和调节循环流化床锅炉运行参数。研究表明煤中的主要矿物质为黏土类、碳酸盐、硫化物、氢氧化物等^[10-11],矿物质转变与燃烧工况有很大联系^[11],由于不同热力学条件下的结晶行为不同,燃煤固体产物主要分为硅铝质、铁质、钙质三类^[12],煤中的含钙矿物质如 CaO、CaSO₄ 等在 1 000 °C 以上可能与煤中的 SiO₂、Al₂O₃ 等反应生成硅酸钙、铝酸钙、钙长石、钙黄长石等钙质硅铝酸盐^[13-14],而这些研究均针对煤中固有矿物质

在煤粉炉燃烧过程中的变化,针对外加钙基固硫剂和煤泥中矿物质的变化研究较少,而且,钙基固硫剂的活性与煤中固有矿物质反应活性有较大的差别,钙基固硫剂在循环流化床燃烧条件下是否与煤中的无机氧化物发生反应尚不明确。针对以上问题,以山西省大同矿区煤泥为原料,研究了 CaCO₃ 和 CaO 两种固硫剂在燃烧过程中的物相变化及不同条件下的固硫效果,以期为煤泥的燃烧利用提供理论依据。

1 试 验

1.1 试验原料

试验采用山西省大同矿区煤泥,工业分析和元素分析见表 1。固硫剂为 CaCO₃ (AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)和 CaO (AR,天津博迪化工股份有限公司)。

表 1 煤泥的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of slime sample

元素分析					工业分析				%
$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{ad})$	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	
56.48	3.86	8.6	0.92	1.82	1.27	28.32	26.62	43.79	

将煤泥分别与 CaCO₃、CaO 以不同钙硫物质的量比(1.5、2.0、2.5)进行混合,研磨均匀后备用。

1.2 煤泥型煤的制备

分别取一定量的煤泥样品、煤泥与 CaCO₃ 混合样品(钙硫物质的量比 2.0)、煤泥与 CaO 混合样品(钙硫物质的量比 2.0),添加 10% 的水分后搅拌均匀,在不同压力(10、15、20 MPa)下压制成型,将制得的型煤自然风干后备用。

1.3 灰样的制备

将一定质量的煤样(包括型煤样品)平铺于瓷舟中,置于马弗炉中,由室温分别升温至 600~1 000 °C (间隔 100 °C)并停留 2 h,得到不同温度下的灰样。

1.4 表征手段

1)物相分析。将制得的灰样用玛瑙研钵研磨至 0.074 mm 以下,在 X 射线衍射仪(Bruker D2 PHASER)上进行测试,仪器参数如下:采用 Cu 靶,扫描速度 4(°)/min,步长 0.02°,扫描衍射角范围 10°~80°(2θ)。

2)煤灰中硫含量测定。按照 ASTM D 6349—2009 利用 Thermo iCAP 6300 型电感耦合等离子体

发射光谱仪(Thermo Fisher Scientific Inc.)测定灰样中的硫含量。

2 结果与讨论

2.1 煤泥中的矿物质分析

煤泥的 XRD 谱图如图 1 所示。煤泥中的主要矿物质有高岭石(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O)、石英(SiO₂)和方解石(CaCO₃)。

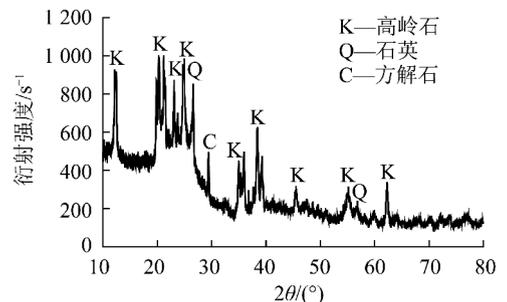


图 1 煤泥的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of coal slime

2.2 不同温度下煤泥中矿物质的变化

不同温度下制得的煤泥灰样的 XRD 谱图如图 2 所示。

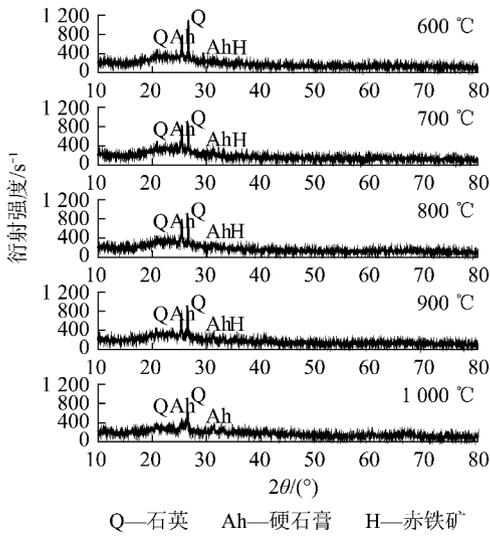


图2 不同温度下煤泥灰的XRD图

Fig.2 XRD patterns of ash samples in different temperature

在600~1000℃煤泥灰样中的矿物质主要是

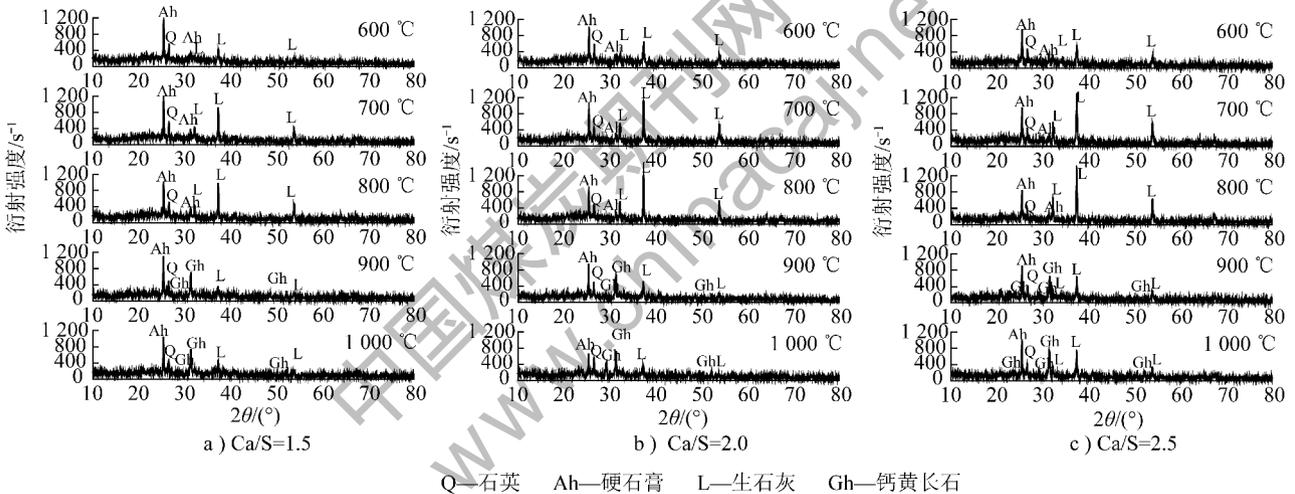
图3 添加CaCO₃煤泥燃烧灰样的XRD图

Fig.3 XRD patterns of ash samples prepared from coal slime combustion and calcium carbonate

在600~800℃灰样中的矿物质主要有硬石膏、石英和生石灰(CaO),与煤泥灰相比,硬石膏的衍射峰显著增强,说明灰样中硬石膏的含量大幅增加。生石灰是由过量的CaCO₃分解后得到的,随着温度的升高,生石灰的衍射强度增强,含量增加。当温度达到900~1000℃时,生石灰的衍射峰强度降低,这是由于在该温度下生石灰与灰中的SiO₂和Al₂O₃发生反应生成了钙黄长石(Ca₂Al₂SiO₇)。随着钙硫比的增加,灰样中的矿物质种类并未发生改变。

为确定钙黄长石的形成温度,分别将添加CaCO₃和CaO的煤泥样品(Ca/S=2.0)在820℃和850℃制取灰样,进行XRD测试,如图4所示。由图4可知,添加CaCO₃煤泥样品在820℃左右就

石英(SiO₂)和硬石膏(CaSO₄),还有少量的赤铁矿(Fe₂O₃)。在升温过程中,煤泥中的高岭石在450℃左右失去结晶水转变为偏高岭石,偏高岭石进而分解为SiO₂和Al₂O₃^[11,13],但高岭石分解后的Al₂O₃通常为非晶态,XRD不能检出。煤泥中的方解石在燃烧过程中分解为CaO与CO₂,CaO和煤泥燃烧释放出的SO₂发生反应生成硬石膏,起到了一定的自固硫作用。灰样中的矿物质种类不随温度变化,硬石膏未进一步转化为钙质硅铝酸盐。因此,当钙含量不高时,在600~900℃煤泥中由方解石分解得到的CaO优先与气态的SO₂发生反应生成硬石膏,当温度继续升高到1000℃时会使硬石膏部分分解,灰样中硬石膏的衍射峰明显减弱。

2.3 固硫剂添加比例对煤灰中矿物质的影响

钙硫物质的量比分别为1.5、2.0和2.5时,添加CaCO₃煤泥灰样的XRD谱图如图3所示。

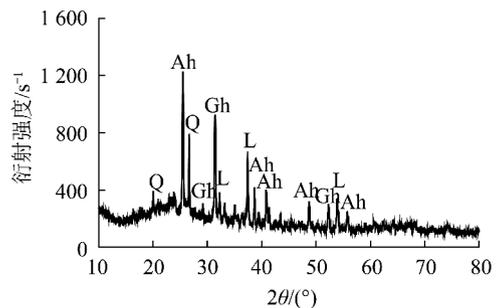
图4 添加CaCO₃煤泥在820℃所得灰样的XRD图

Fig.4 XRD patterns of ash samples prepared from coal

slime combustion and calcium carbonate at 820℃

开始形成钙黄长石。添加CaO煤泥样品也在820

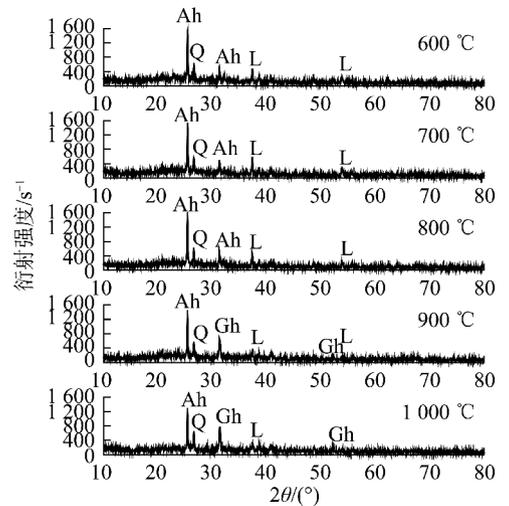
℃左右就开始形成钙黄长石,与添加 CaCO_3 煤泥样品的情况类似。

添加 CaO 煤泥 ($\text{Ca}/\text{S} = 2.0$) 灰样的 XRD 图如图 5 所示。添加 CaO 煤泥灰样中的矿物质种类与添加 CaCO_3 时的完全一致。不同的是,添加 CaO 煤泥灰样中生石灰的衍射强度明显减弱,说明 CaO 更容易与 SO_2 反应生成硬石膏。

2.4 煤泥型煤中矿物质在燃烧过程中的变化

将 10~20 MPa 成型压力下制得的煤泥型煤分别在 900 ℃ 和 1 000 ℃ 下燃烧,其灰样的 XRD 谱图分别如图 6 和图 7 所示。

在 900 ℃ 时,煤泥型煤燃烧所得煤灰样品中的矿物质种类与煤粉所得煤灰样品一致,该温度下煤泥煤灰中没有检测到钙黄长石,说明在 900 ℃ 时硬石膏中的钙不能与 SiO_2 和 Al_2O_3 发生反应生成钙黄长石。



Q—石英 Ah—硬石膏 L—生石灰 Gh—钙黄长石

图 5 添加 CaO 煤泥灰样的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of ash samples prepared from coal slime combustion and calcium oxide

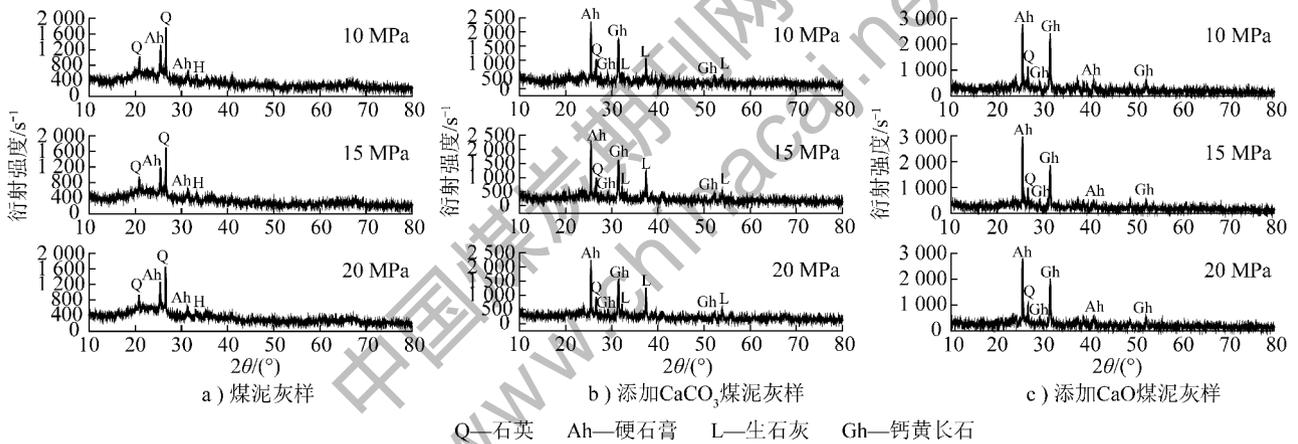


图 6 煤泥型煤 900 ℃ 燃烧灰样的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of ash samples prepared from coal slime briquette combustion at 900 ℃

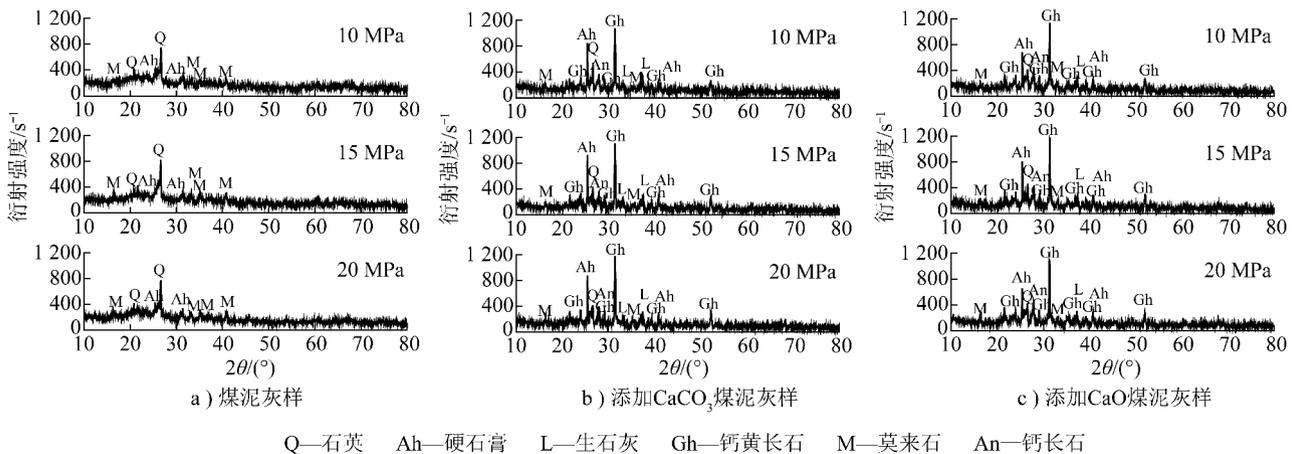


图 7 煤泥型煤 1 000 ℃ 燃烧灰样的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of ash samples prepared from coal slime briquette combustion at 1 000 ℃

与煤粉所得煤灰样品相比,煤泥型煤所得灰样中生石灰的衍射峰强度明显减弱,而钙黄长石的衍射峰强度显著增强,且当温度升至1 000 ℃时,煤泥型煤的燃烧灰样中出现了莫来石和钙长石,说明样品成型后,矿物质之间的接触更加紧密,促进矿物质之间、矿物质和固硫剂之间化学反应的发生。因此,将添加固硫剂的煤泥成型,可以有效地降低煤灰中游离CaO的含量,从而有利于循环流化床锅炉粉煤灰的利用。

由图7可知,当温度升高到1 000 ℃时,灰样中硬石膏的衍射峰明显减弱,钙黄长石衍射峰增强,说明随着温度的升高,硬石膏逐步向钙黄长石转化。

2.5 固硫剂的固硫效果分析

单位质量的煤所得煤灰中 SO_4^{2-} 含量,可以反映固硫剂的固硫效果。不同条件下单位质量煤泥所得煤灰中 SO_4^{2-} 含量变化如图8所示。

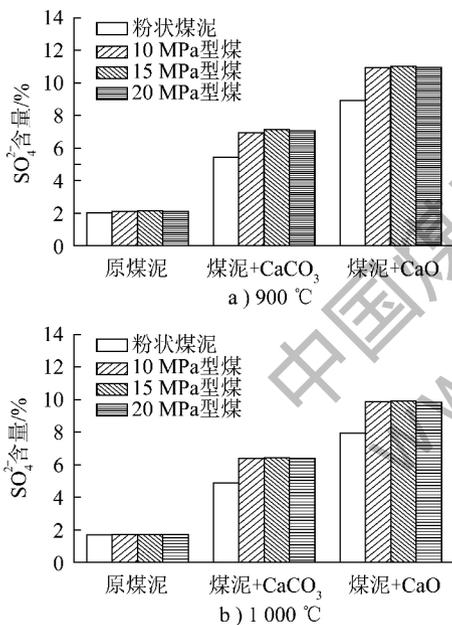


图8 不同条件下单位质量煤泥所得煤灰中的 SO_4^{2-} 含量比较

Fig. 8 Comparison of SO_4^{2-} content in ash samples prepared at different conditions

从图8可以看出,由于煤泥中方解石含量较少,可以完全与 SO_2 发生反应生成硬石膏,无论是粉煤还是型煤燃烧,其煤灰中的含量变化不大;而加入固硫剂的煤泥样品则不同,因其加入的固硫剂过量,固硫剂能否在煤泥中均匀分布及其与煤泥颗粒接触程度对其固硫效果影响较大。煤泥型煤燃烧灰样中 SO_4^{2-} 含量比相应粉煤燃烧灰样明显较高,说明成

型后固硫剂与煤粉接触更加紧密,同时延长了 SO_2 在型煤燃烧过程中与固硫剂的反应时间,增强了固硫效果;研究中成型压力对灰样中 SO_4^{2-} 含量影响不明显。此外添加CaO的煤泥灰样中 SO_4^{2-} 含量高于添加 CaCO_3 的样品,说明CaO的固硫效果优于 CaCO_3 , CaCO_3 固硫率低的主要原因是其分解需要一定的时间。

由图8可看出,1 000 ℃燃烧灰样中 SO_4^{2-} 含量比900 ℃燃烧灰样略低,这是由于随着温度的升高,固硫产物硬石膏会发生分解,导致固硫效果稍有降低。

3 结 论

1)煤泥中的方解石在燃烧过程中分解生成的CaO和 SO_2 反应生成硬石膏,能够起到自固硫作用。

2)在600~800 ℃,添加 CaCO_3 和CaO煤泥燃烧灰样中的矿物质主要有硬石膏、石英和生石灰,钙硫比对燃烧灰样中的矿物质种类没有影响。钙基固硫剂在820 ℃以下时不与煤泥中的矿物质发生反应,当温度高于820 ℃时,其分解生成的生石灰(CaO)与煤泥中的 SiO_2 和 Al_2O_3 反应生成钙黄长石,钙黄长石的生成对固硫率没有影响。当温度升高到1 000 ℃时,部分硬石膏发生分解导致固硫率降低。

3)煤泥成型能够显著提高固硫剂的固硫效果,这是由于成型使固硫剂与煤泥颗粒之间的接触更加紧密,有利于固硫反应的发生。

参考文献(References):

- [1] 李 宁,雷宏彬,田忠文,等.煤泥资源化利用关键技术研究分析[J].煤炭工程,2011,43(12):100-105.
Li Ning, Lei Hongbin, Tian Zhongwen, et al. The research and analysis of key technology of coal slime utilization[J]. Coal Engineering, 2011, 43(12): 100-105.
- [2] 施勇刚,马云龙.国内煤泥燃烧循环流化床锅炉研究现状[J].应用能源技术,2012(6):25-29.
Shi Yonggang, Ma Yunlong. The present conditions of circulating fluidized bed boiler for using coal slime in China[J]. Applied Energy Technology, 2012(6): 25-29.
- [3] 杨慧芬,蒋蓓萍,王亚运,等.煤泥对浸锌渣的直接还原作用[J].中国有色金属学报,2015,25(1):250-257.
Yang Hui fen, Jiang Beiping, Wang Yayun, et al. Direct reduction effect of coal slime on zinc-leaching residue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 250-257.
- [4] 黄 中,江建中,徐正泉,等.循环流化床锅炉大比例煤泥掺烧试验研究[J].中国电机工程学报,2013,33(S1):112-116.

(下转第69页)

不仅具备成本优势,还可以优化炼油厂的物料平衡,将继续成为我国炼油厂补充氢源的主要发展方向。

参考文献(References):

- [1] 刘少文,吴广义. 制氢技术现状及展望[J]. 贵州化工,2003,28(5):4-9.
Liu Shaowen, Wu Guangyi. Review on production of hydrogen[J]. Guizhou Chemical Industry,2003,28(5):4-9.
- [2] 褚洪岭,王桂芝,龚凡,等. 制氢工艺技术经济与新技术[J]. 化工技术经济,2005,23(9):36-40.
Chu Hongling, Wang Guizhi, Gong Fan, et al. Discussion of hydrogen process technologies[J]. Chemical Techno-Economics,2005,23(9):36-40.
- [3] 刘一鸣. 工业制氢方法的比较与选择[J]. 化学与生物工程,2007,24(3):72-74.
Liu Yiming. Comparison and selection of process of hydrogen production[J]. Chemistry & Bioengineering,2007,24(3):72-74.
- [4] 尹忠辉. 煤及天然气两种制氢路线的比较[J]. 石油化工技术与经济,2009,25(3):60-62.
Yin Zhonghui. Economic comparison of hydrogen manufacture technology between coal gasification and natural gas steam reformation [J]. Technology & Economics in Petrochemicals,2009,25(3):60-62.
- [5] 李庆勋,刘晓彤,刘克峰,等. 大规模工业制氢工艺及其经济

性比较[J]. 天然气化工(C1化学与化工),2015,40(1):78-82.

Li Qingxun, Liu Xiaotong, Liu Kefeng, et al. Technical and economic analysis for large-scale industrial hydrogen production[J]. Natural Gas Chemical Industry,2015,40(1):78-82.

- [6] 张佩兰,郑黎. 工业制氢技术及经济性分析[J]. 山西化工,2014,34(5):54-56.
Zhang Peilan, Zheng Li. Several industry hydrogen production technology and economic analysis [J]. Shanxi Chemical Industry,2014,34(5):54-56.
- [7] 张炜. 炼厂制氢技术路线选择和成本分析[J]. 化学工程,2010,38(10):141-145.
Zhang Wei. Selection of route for hydrogen production in refinery and its cost analysis [J]. Chemical Engineering,2010,38(10):141-145.
- [8] 朱平,赵合庄. 甲烷蒸汽转化法制氢工艺评述[J]. 化肥设计,2002,40(3):8-13.
- [9] 石亚华,李家栋,戴立顺. 渣油加工技术的研究Ⅲ:渣油加工方案及技术经济性的研究[J]. 石油炼制与化工,2007,38(3):1-4.
Shi Yahua, Li Jiadong, Dai Lishun. Study on residue processing technology III: processing scheme and economic benefit [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals,2007,38(3):1-4.
- [10] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2003:329-655.

(上接第63页)

- Huang Zhong, Jiang Jianzhong, Xu Zhengquan, et al. Research on CFB boiler large proportion coal slime co-combustion test[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering,2013,33(S1):112-116.
- [5] 路春美,程世庆,王永征,等. 循环流化床锅炉设备与运行[M]. 2版. 北京:中国电力出版社,2008:5-9.
- [6] 卫荣章,白涛. CFB锅炉输渣系统选型研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(5):103-106.
Wei Rongzhang, Bai Tao. Selection of slag conveying system of CFB boiler[J]. Clean Coal Technology,2015,21(5):103-106.
- [7] 朱红龙,张传祥,马名杰,等. 煤泥型煤燃烧特性的试验研究[J]. 煤炭转化,2014,37(4):55-57.
Zhu Honglong, Zhang Chuanxiang, Ma Mingjie, et al. Experimental study on combustion characteristics of coal slime briquette [J]. Coal Conversion,2014,37(4):55-57.
- [8] 李丽峰,张翼,张培华,等. CFB锅炉掺烧煤泥型煤深度脱硫及运行特性研究[J]. 煤炭技术,2015,34(1):327-330.
Li Lifeng, Zhang Yi, Zhang Peihua, et al. CFB boiler blend combustion coal slurry briquette for deep desulfurization and research on operating characteristics [J]. Coal Technology,2015,34(1):327-330.
- [9] 袁鉴. 煤炭脱硫技术研究进展[J]. 洁净煤技术,2015,21(4):99-102.

Yuan Jian. Research progress of coal desulfurization [J]. Clean Coal Technology,2015,21(4):99-102.

- [10] Mukherjee S, Srivastava S K. Minerals transformations in north-eastern region coals of India on heat treatment[J]. Energy Fuels,2006,20(3):1089-1096.
- [11] 姚多喜,支霞臣,郑宝山. 煤中矿物质在燃烧过程中的演化特征[J]. 中国煤田地质,2003,15(2):10-11.
Yao Duoxi, Zhi Xiachen, Zheng Baoshan. Evolution feature of minerals in coal during coal combustion[J]. Coal Geology of China,2003,15(2):10-11.
- [12] 孙俊民. 燃煤固体产物的矿物组成研究[J]. 矿物学报,2001,21(1):14-18.
Sun Junmin. A study of the mineral composition of coal combustion residues [J]. Acta Mineralogica Sinica,2001,21(1):14-18.
- [13] 马志斌,白宗庆,白进,等. 高温弱还原气氛下高硅铝比煤灰变化行为的研究[J]. 燃料化学学报,2012,40(3):279-285.
Ma Zhibin, Bai Zongqing, Bai Jin, et al. Evolution of coal ash with high Si/Al ratio under reduce atmosphere at high temperature [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2012,40(3):279-285.
- [14] Vassileva C G, Vassileva S V. Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals 1: lignites [J]. Fuel Processing Technology,2005,86(12/13):1297-1333.