

# 煤炭脱固硫技术现状及实验探讨

徐辉, 党红艳

(国家煤炭质量监督检验中心(西安) 陕西 西安 710054)

**摘要:**从当前环境状况入手,分析了目前脱固硫技术的现状、方法,并针对铜川高硫煤进行了物理洗选脱硫实验,提出了进一步固硫技术研究的设想。

**关键词:**煤炭;脱固硫;现状;实验

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-8719(2012)-03-0048-03

## HIGH SULFUR COAL AND SULFUR REMOVAL TECHNOLOGY AND EXPERIMENTAL STUDY

XU Hui

(The national coal quality supervision and inspection center (xi'an) Xi'an 710054)

**Abstract:** Starting from the current state of the environment, analysis of the current situation of sulfur removal technology, methods, and physical washing desulfurization of high sulfur coal in tongchuan, put forward ideas for further study on sulfur fixation technology

**Keywords:** Coal; Removal of sulfur; The present situation; Discussion on the experiment

我国的能源构成以煤炭为主,其消耗量日益增加,SO<sub>2</sub>的排放量也不断增加,我国是世界上大气环境SO<sub>2</sub>严重污染的少数国家之一。生态环境因此遭到严重的破坏也造成很大的经济损失。煤在我国的一次能源中占71%左右,并且今后在相当长的时间内一次能源的消耗仍然以煤炭为主。我国二氧化硫排放量居世界首位,已连续多年超过2000万吨,其中火电厂排放二氧化硫接近总量的50%,两控区二氧化硫排放量占总量的60%。我国酸雨和二氧化硫污染严重,酸雨面积已经占国土面积的30%,酸雨和二氧化硫污染造成经济损失每年在1000亿元以上。

### 1 脱硫技术现状

煤炭脱硫与硫在煤炭中的赋存状态有着密切的关系,硫在煤炭中存在形式复杂,主要包括无机硫和有机硫,有时还包括微量的呈单体状态的

元素硫。

#### 1.1 脱硫技术

目前我们可以采取以下三种方法进行脱硫处理。

##### 1.1.1 燃烧前脱硫技术

燃烧前脱硫技术主要是指煤炭选洗技术,应用化学或物理方法去除或减少原煤中所含的硫分和灰分等杂质,从而达到脱硫的目的。其优点是:能同时除去灰分,减轻运输量,减轻锅炉的沾污和磨损,减少电厂灰渣处理量,还可回收部分硫资源。

我国当前的煤炭入洗率较低,2005年大约在20%左右,而美国为42%,英国为94.9%,法国为88.7%,日本为98.2%,提高煤炭的入洗率能显著改善燃煤SO<sub>2</sub>污染。然而,物理选洗仅能去除煤中无机硫的80%,占煤中硫总含量的25%~30%,无法满足燃煤SO<sub>2</sub>污染控制要求,故只能作为燃煤脱硫的一种辅助手段。

##### 1.1.2 燃烧过程中脱硫技术

煤燃烧过程中进行脱硫处理,即在煤中掺烧

固硫剂固硫,固硫物质随炉渣排出。也就是在煤中掺入或向炉内喷射各种石灰石粉、白云石粉、生石灰、电石渣及富含金属氧化物的矿渣、炉渣等作为固硫剂,在燃烧中,由于固硫剂的作用,煤燃烧产生的 $\text{SO}_2$ 还没有逸出就与煤中含钙的固硫剂(如石灰石)发生化学反应,生成固相硫酸盐,随炉渣排出,从而减少 $\text{SO}_2$ 随烟气排入大气而污染环境。但其脱硫效率受到温度的限制,而且固硫剂的磨制过程中需要消耗大量的能量,燃烧后增加了锅炉的排灰量。

采用该方法无法将所有的硫转化成硫酸盐,只能在一定程度上降低烟气中的硫含量,不能从根本上解决烟气的污染问题。

### 1.1.3 燃烧后脱硫技术

煤燃烧后进行脱硫处理,即对尾部烟气进行脱硫处理,净化烟气,降低烟气中的 $\text{SO}_2$ 排放量。亦即烟气脱硫,是在烟道处加装脱硫设备对烟气进行脱硫的方法。典型的技术有石灰石/石膏法,喷雾干燥法,电子束法,氨法等。

## 1.2 燃烧中脱硫的方法

脱硫的方法按其基本原理则可大致分为以下三种,即物理脱硫法、化学脱硫法和生物脱硫法。

### 1.2.1 物理脱硫法

物理脱硫法是基于煤中硫的存在形式主要是硫化铁与煤基体的物理化学物质,如利用密度、电性质、磁性质、表面性质等的不同,将其与煤基体分离开来的过程。常用的方法有重介质法、跳汰法、浮洗法、磁选法、辐射照射法等。对煤质中高度分散的黄铁矿作用不大,且不能脱除煤炭中的有机硫。

### 1.2.2 化学脱硫法

化学脱硫法是利用不同的化学反应,将煤炭中的硫转变为不同形态,而使它们从煤中分离出来。在众多的化学脱硫方法中,目前经济技术效果较好的,且颇具应用前景的主要是碱法脱硫和溶剂萃取脱硫工艺。新开发的温和的化学脱硫法主要有辐射法、电化学法等。化学脱硫方法虽然能脱除无机硫和一部分有机硫,但有两个致命缺点,一是大多数化学脱硫法是在高温、高压和强氧化-还原条件下进行的,并使用不同氧化剂,故设备及操作费用显著提高;二是由于在这样的反应条件下,煤的结构、煤的粘结性被破坏,热值损失大,因而使所净化煤的用途受到了限制,难于在工业上大规模应用。

### 1.2.3 生物脱硫法

煤炭的生物脱硫法是由生物湿法冶金技术发展而来的,是在极其温和的条件下(通常是温度低于 $100^\circ\text{C}$ 、常压),利用氧化-还原反应使煤中硫得以脱除的一种低能耗的脱硫方法。它不仅生产成本低,而且不会降低煤的热值,还能脱除煤中有机硫,从而引起了世界各国的广泛关注。尽管煤炭生物脱硫目前还处于试验阶段,但它在经济上很有竞争力,是一种很有前途的煤炭燃烧前脱硫方法。目前,微生物脱硫还仅停留在实验室阶段,但却是当前国际上脱硫研究开发的热点,我国在这方面也做了许多有益的工作。可以预见,随着微生物技术的发展,微生物在煤炭脱硫中是大有可为的。

## 2 固硫技术研究

燃煤固硫技术是煤燃烧中脱硫技术方法之一。它是在燃煤中添加一定的固硫剂,使煤燃烧或气化时生成的气态硫化物在炉内直接被固硫剂所吸收,从而使在排出气体中的 $\text{SO}_2$ 大大降低。该技术主要包括固硫技术主要有型(散)煤固硫技术、流化床燃烧固硫技术以及炉内喷钙脱硫技术。

### 2.1 固硫技术型(散)煤固硫技术

型煤固硫以钙(镁)基脱硫为主,即将煤粉与脱硫剂混合,加上粘结剂和催化剂,然后压制成型,燃烧时产生的二氧化硫气体遇到脱硫剂中的 $\text{CaO}$ 就会发生固硫反应。

影响型煤脱硫效率的因素主要是钙硫比,钙硫比越大,固硫效果越好,但煤的燃烧特性降低且费用增高。因此,型煤固硫应在既满足 $\text{SO}_2$ 排放要求,又不明显影响商品煤的燃烧特性的前提下进行,即钙硫比应尽可能取低值。

根据钙基固硫剂的固硫特性,目前常采用引进固硫促进剂(或称固硫助剂、催化剂)的方式来提高钙基固硫剂的固硫效果,以降低钙硫比。

### 2.2 流化床(CFB)燃烧脱硫技术

煤的流化床燃烧技术是在20世纪60年代开始发展起来的新型煤燃烧技术,40多年来发展很快。作为更清洁、更高效的煤炭利用技术,流化床燃烧正受到世界各国的普遍关注。

流化床燃烧固硫技术是在流化床燃烧技术的基础上,将脱硫剂引入燃烧中,以达到脱(固)硫的目的。通常是将煤和脱硫剂同时加入燃烧室内的

床层中,从炉底鼓风使床层悬浮、燃烧、流化形成湍流混合条件,其燃烧效率可达97%~99%,脱硫效率可达70%~90%,燃烧温度为830~900℃。在流化床燃烧过程中脱硫比较经济的方法是采用石灰石或白云石作为脱硫剂,在燃烧过程中石灰石或白云石分解为石灰,在氧化性气氛下CaO与烟气中的SO<sub>2</sub>及氧反应生成CaSO<sub>4</sub>。

### 2.3 炉内喷钙脱硫技术

炉内喷钙脱硫技术在20世纪60年代末70年代初兴起,80年代以后对该工艺的开发研究重新活跃起来,再次受到重视。该方法工艺简单,投资费用低。在欧洲,炉内喷钙技术已经成功地应用于15~700MW的电站煤粉,美国和中国也在加紧这方面的工作,其原理仍是钙基脱硫原理。简单的炉内喷钙脱硫不能满足二氧化硫排放达标,因此炉内喷钙尾部烟道增湿脱硫技术应运而生。该技术的特点是:炉膛喷钙作为一级脱硫,在烟气流过反应器时向反应器内喷水将烟气增湿作为二级脱硫。

## 3 煤炭的物理脱硫技术实验

### 3.1 煤炭基本常数测定

本实验选取铜川宜君高硫煤,试验参数如下:

表3.1 煤的特性及元素分析结果

指标及元素	相应值	参照标准及方法
一般分析试样水分 M <sub>ad</sub>	3.34	GB/T212-2008
灰分 A <sub>d</sub>	12.58	GB/T212-2008
全硫 S <sub>ad</sub>	4.52	GB/T214-2007
氢含量 H <sub>ad</sub>	4.51	GB/T476-2008
发热量 Q <sub>gr,d</sub>	28.74	GB/T213-2008

### 3.2 煤样的前处理工作

本实验属于燃烧前脱硫技术,即通过洗选的方法脱去硫分,因为此法成本较低、操作简单,因此如果通过物理法能脱除的硫我们就不需要采用化学法。

#### 3.2.1 煤样的洗选处理:

实验依据:GB 474-2008《煤样的制备方法》中附录D《煤样的浮选方法》,将试验用煤样制备到粒度<3mm,并加入少量相对密度为1.4的重液,搅拌,至全部润湿后再加足够重液,充分搅拌,

然后放置5 min。用捞勺沿液面捞起重液上的浮煤,放入布兜,再用水淋洗净煤粒上的氯化锌。然后用50℃~60℃的热水浸洗2次,最后再用冷水淋洗净。(用1%的硝酸银溶液检验,净水与林洗过煤的水比较浊度,相同即洗净)

浮选后的浮煤倒入不锈钢浅盘,在48℃的恒温干燥箱中干燥80 min后,将浮选后煤样按GB 474-2008《煤样的制备方法》将磨细到粒度<0.2 mm作为一般分析煤样。

#### 3.2.2 浮后煤样的测试

表3.2 煤的特性及元素分析结果

指标及元素	相应值	参照标准及方法
一般分析试样水分 M <sub>ad</sub>	2.86	GB/T212-2008
灰分 A <sub>d</sub>	2.53	GB/T212-2008
挥发份 V <sub>daf</sub>	40.16	GB/T212-2008
焦渣特征	6	GB/T212-2008
全硫 S <sub>ad</sub>	1.45	GB/T214-2007
氢含量 H <sub>ad</sub>	4.90	GB/T476-2008
发热量 Q <sub>gr,d</sub>	32.53	GB/T213-2008
硫酸盐硫 S <sub>ad</sub>	0.02	GB/T215-2003
硫化铁硫 S <sub>ad</sub>	0.11	GB/T215-2003
有机硫 S <sub>ad</sub>	1.32	GB/T215-2003

实验结果表明,通过物理洗选法硫分降低了67.92%,其中,未洗去大部分是有机硫,而有机硫如想进一步脱除,我们就要采用燃烧中固硫技术。

## 4 结果与探讨

本文章在分析当前脱固硫技术现状的同时,对高硫煤进化了物理脱硫实验,达到了很好的效果。但是,因为煤种本身含硫高,因此脱硫率即使超过65%,且有机硫含量也较高,因此通过洗选,不能达到陕西省地方标准DB 61-283-2000《城市用煤》质量技术要求最低<1.2%的排放标准。因此,我们要进一步探讨煤炭燃烧中脱硫技术中的固硫技术,选定合适的固硫剂和助剂进行固硫实验,从而满足当前环保的要求。

## 参考文献

- [1]张鸿波,边炳鑫,康华.当前我国煤炭脱硫方法的应用[J].国外金属矿选矿,2002,8:20-22.
- [2]刘妮,吕伟,路春美.型煤燃烧及固硫技术的研究.煤化工,1998,31(3):39-41.