钙质煤渣吸附剂脱除烟气中二氧化硫的实验研究

杨嘉谟 余训民 苏青青 高 凤
(武汉工程大学环境与城市建设学院,武汉 430073)

摘 要 利用锅炉本身排出的煤渣作脱硫剂的基本核粒,配入少量的石灰,加水搅拌均匀,使石灰裹覆在煤渣颗粒表面,制成具有较大比表面积的钙质煤渣脱硫剂,用于烟气脱硫实验研究。实验结果表明,钙制煤渣脱硫剂比未经处理的煤渣脱硫率高,在一定的石灰添加范围内(10% ~20%),脱硫率随石灰添加量的增加而增加,并存在一最佳用量。

关键词 钙质煤渣脱硫剂 烟气 石灰 脱硫率

中图分类号 X701.3 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2007)01-0087-04

Experimental study on removal dioxide sulfur of flue gas by using calcareous ash desulfurinzing agent

Yang Jiamo Yu Xunmin Su Qingqing Gao Feng
(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract The calcareous coal ash desulfurizing agent with larger surface area was manufactured by using coal ash discharged from boilers by adding a small amount of lime and uniformly mixing them with water. Experimental results show that desulfurization rate of calcareous coal ash desulfurinzing agent is higher than pure coal ash and desulfultization rate increases with the increase of the amount of lime, there is a optimum dosage of lime.

Key words calcareous coal ash desulfurizing agent; flue gas; lime; desulfurization rate

由于二氧化硫是造成空气质量恶化、酸雨危害日益严重的主要原因,因此二氧化硫是我国规定的总量控制的大气污染物之一。据报道,2004年全国二氧化硫排放量为2153.1万t,预测到2010年仅燃煤排放的二氧化硫量就将达到2613万t[1]。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%。

煤渣是燃煤电厂、工业和民用锅炉、炉窑等燃烧后排放的工业废渣,我国每年用于各种不同用途锅炉燃烧的煤炭达到3.4亿t[2],排放出的固体煤渣的数量十分惊人。煤在燃烧过程中,原生矿物发生化学变化,形成各种矿物和玻璃体。因此,煤渣主要是由玻璃微珠、海绵状玻璃体、石英、氧化铁和硫酸盐等矿物组成[3]。此外,由于煤炭的不完全燃烧,煤渣中还含有部分残渣(微小炭粒)。由于在燃烧过程中有部分空气进入煤中,冷却后又逃逸,使得煤渣形成多孔结构,比表面积较大,具有吸附作用。此外,煤渣中含有多种碱性氧化物,在被水浸泡一定时间后,部分碱性氧化物被溶出,对酸性气体(SO_2、CO_2和NO_x等)有一定中和能力[4],用其进行烟气脱硫,既保持了干法烟气脱硫不产生废液、工艺简单等特点,又可实现不产生扬尘、以废治废,设备和操作费用低的目的。

1 实验部分

1.1 钙质煤渣脱硫剂的制备

实验用煤渣取自武汉工程大学锅炉房蒸气锅炉所排出的粉煤灰渣,于110℃下烘4 h后粉碎、过筛后待用。石灰采用CaO,去杂、过筛待用。

据文献报道,石灰的最佳配合比为10% ~20%[5],故此次实验煤渣与石灰的配比采用10∶1、10∶1.5、10∶2等3个配比。按比例分别称取煤渣和石灰,一边混合一边加水至一定量,然后在室温下中速搅拌2 h,抽滤后在110℃下烘干待用。

收稿日期:2006-05-24; **修订日期**:2006-09-11

作者简介:杨嘉谟(1949~),男,硕士,教授,主要从事环境工程、环境评价等领域的教学和研究工作。
E-mail:jiamoy@126.com

1.2 脱硫实验装置和实验药剂

含 SO_2 的模拟烟气的来源为二氧化硫钢瓶中液体二氧化硫经减压后转变为气体并与空压机出口的空气混合形成。每次实验吸附床层入口 SO_2 浓度一致,气体的流量为 1000 mL/min。

吸附柱为定做的玻璃柱,每次装柱的吸附剂的体积均保持一定,床层高为 10 cm,内径为 2 cm。

脱除二氧化硫的吸附实验装置如图 1 所示。

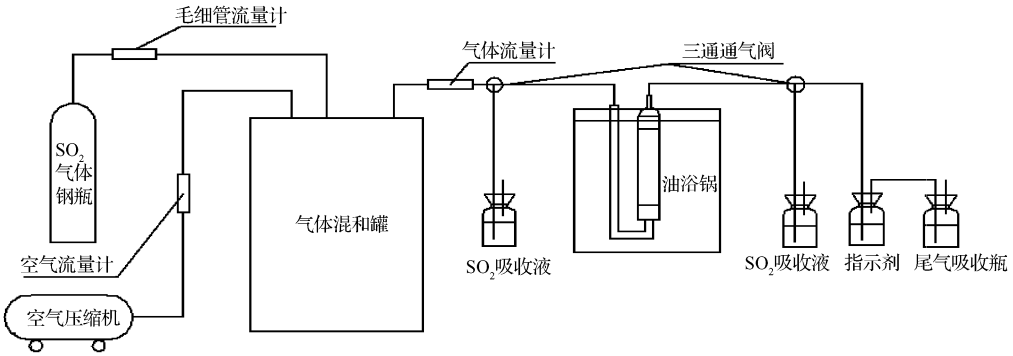

图 1 脱除二氧化硫的吸附实验装置

Fig. 1 Experimental unit for desulfurization by solid adsorbent

主要实验药剂有:硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$),AR,焦碱集团化学试剂厂;氨基磺酸铵($NH_4SO_3NH_2$),AR,天津市福晨化学试剂厂;可溶性淀粉($C_6H_{10}O_5$),AR,浙江湖州市菱湖食品化工厂;碘化钾(KI),AR,天津市凯通化学试剂有限公司;氯化钠(NaCl),AR,天津市科密欧化学化学试剂厂;盐酸(HCl),AR,武汉市亚泰化工试剂有限公司;硫酸(H_2SO_4),AR,武汉市亚泰化工试剂有限公司;硫酸铵[$(NH_4)_2SO_4$],AR,天津市德恩化学试剂有限公司。

1.3 实验步骤

(1)将一定体积的吸附剂装入吸附柱中,湿度采用水蒸气称重计算。为防止吸附剂的泄漏,筛板上垫一层薄薄的棉花。同时在做湿度实验时需要先确定湿度范围,确保实验的顺利进行。

(2)实验用的含 SO_2 气体由液态 SO_2 钢瓶经减压阀转化成 SO_2 气体,用毛细管流量计计量后进入气体混和罐。打开空气压缩机的出气阀输入一定量的空气与 SO_2 在气体混和罐内充分混合,经过转子流量计计量。当实验气体的浓度和流量调整好后,同时调节油浴锅温度使其达到吸附温度。当温度恒定后,将实验气体接入吸收瓶,并按下秒表计时,同时,把吸收管的尾气导入含有甲基橙指示剂的 50 mL水溶液中。

(3)按一定时间间隔采样测定 SO_2 进气浓度以保持进气浓度恒定,同时采样测定出口浓度,并记录。当吸附一段时间后,二氧化硫会穿透吸附床层进入装有甲基橙指示剂的尾气吸收瓶中,这时尾气吸收瓶中的黄色会变成红色,当气体进入吸收瓶后通过尾气吸收瓶排放。到达一定实验时间后停止试验并按下秒表。

1.4 SO_2 含量的测量方法

本实验采用碘量法测定进出口气体中的 SO_2 含量。

1.5 脱硫率的计算

脱硫效率(η)用以下公式计算:

$$\eta = (1 - C_0/C) \times 100\%$$

其中:C_0 表示标准状态下吸收塔入口处气体中的 SO_2 的浓度(%);

C 表示标准状态下吸收塔出口处气体中的 SO_2 的浓度(%)。

一般刚开始吸附时脱硫率最大,随着吸附剂内外表面的吸附区被占据,脱硫率逐渐下降,平均脱硫率为吸附时间段采样所测脱硫率的平均值。

2 结果与讨论

2.1 未经改性煤渣吸附脱硫

未经改性煤渣的吸附脱硫主要为物理吸附,因此采用的吸附温度较低,为 30℃。实验结果如表 1 和图 2 所示。

表 1　未经改性煤渣脱硫结果

Table 1　Desulfurization result by unmodified coal ash

湿度(%)	吸附温度(℃)	平均脱硫率(%)	最大脱硫率(%)
10	30	22.02	34.52
20	30	35.63	51.40
30	30	30.41	45.65

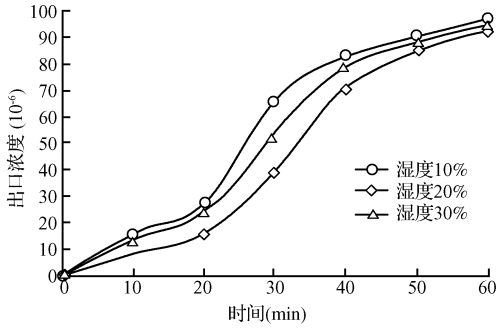

图 2　未经改性煤渣 SO_2 出口浓度随时间的变化曲线

Fig. 2　Changes of exit SO_2 concentration with time for unmodified coal ash

由表 1 中的实验数据可以看出,采用未经改性煤渣处理模拟烟气中 SO_2 的最高平均脱硫率和最大脱硫率分别为 35.63% 和 51.40%(湿度为 20%)。由图 2 可以看出,随着时间的增加,吸附柱出口处的 SO_2 的浓度是逐渐增加的,但刚开始出口浓度比较小,而到达 20 min 时,出口浓度剧增,说明吸附床层已被穿透,但拐点并不太明显,说明未经改性煤渣吸附性能较差。从表 1 和图 2 上均可看出未经改性煤渣在湿度为 20% 的条件下的吸附效果最佳。

2.2　钙质煤渣吸附脱硫

改性后的钙质煤渣吸附脱硫由于产生化学吸附,根据烟气出口温度以及有关文献推荐值,结合本实验装置情况,吸附温度拟定为 110℃[5]。钙质煤渣中煤渣与石灰配比分别取 10∶1、10∶1.5 和 10∶2。实验结果分别如表 2 和图 3、表 3 和图 4、表 4 和图 5 所示。

由表 2 中的实验数据可以看出,钙质煤渣吸附剂的脱硫率比未经改性煤渣有了较大提高。而且由图 3 可以看出,随着时间的延长虽然吸附柱出口处的 SO_2 的浓度是逐渐增加的,但穿透时间(大约 30 min左右)大于未经改性的煤渣吸附剂,而且拐点

表 2　钙质煤渣脱硫剂(煤渣∶石灰 = 10∶1)脱硫结果

Table 2　Desulfurization result by calcareous coal ash (coal ash∶calcareousness = 10∶1)

湿度(%)	吸附温度(℃)	平均脱硫率(%)	最大脱硫率(%)
10	110	43.52	81.83
20	110	46.27	85.46
30	110	44.74	84.51

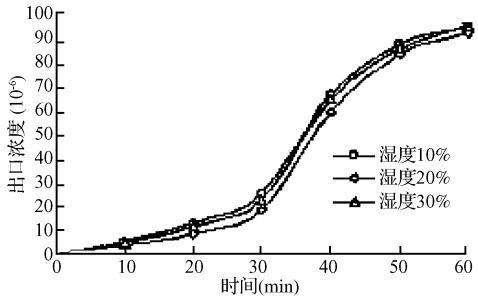

图 3　钙质煤渣脱硫剂(10∶1)SO_2 出口浓度随时间的变化曲线

Fig. 3　Changes of exit SO_2 concentration with time for calcareous coal ash (coal ash∶calcareousness = 10∶1)

十分明显,说明吸附性能有了较大提高。从实验数据可知,采用石灰添加量为 10% 的改性煤渣作吸附剂时,在湿度为 20% 的条件下的吸附效果比较好。

表 3　钙质煤渣脱硫剂(煤渣∶石灰 = 10∶1.5)脱硫结果

Table 3　Desulfurization result by calcareous coal ash (coal ash∶calcareousness = 10∶1.5)

湿度(%)	吸附温度(℃)	平均脱硫率(%)	最大脱硫率(%)
10	110	46.33	85.36
20	110	50.31	89.57
30	110	47.55	87.40

由表 3 中的实验数据可以看出,石灰添加量为 15% 时的脱硫率比未经改性煤渣有了较大提高。由图 4 可以看出采用石灰添加量为 15% 的钙质煤渣作吸附剂时,在湿度为 20% 的条件下的吸附效果比较好,穿透时间超过30 min,且拐点明显。

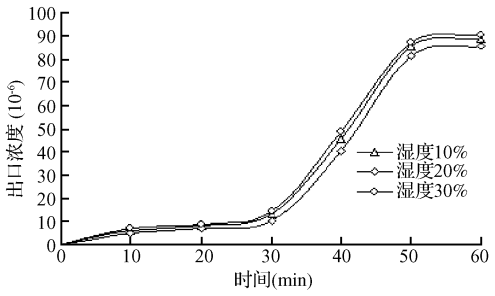

图 4 钙质煤渣脱硫剂(10∶1.5)SO_2 出口浓度随时间的变化曲线

Fig. 4 Changes of exit SO_2 concentration with time for calcareous coal ash (coal ash∶calcareousness = 10∶1.5)

表 4 钙质煤渣脱硫剂(煤渣∶石灰 = 10∶2)脱硫结果

Table 4 Desulfurization result by calcareous coal ash (coal ash∶calcareousness = 10∶2)

湿度 (%)	吸附温度 (℃)	平均脱硫率 (%)	最大脱硫率 (%)
10	110	44.52	85.44
20	110	46.70	86.48
30	110	47.35	88.29

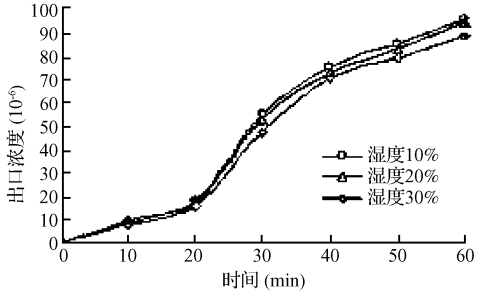

图 5 钙质煤渣脱硫剂(10∶2)SO_2 出口浓度随时间的变化曲线

Fig. 5 Exit SO_2 concentration change with time for calcareous coal ash (coal ash∶calcareousness = 10∶2)

由表 4 中的实验数据可以看出,石灰添加量为 20% 时的脱硫率比15% 石灰添加量有了下降,这可能由于吸附剂表面石灰厚度较大部分微孔被堵塞的缘故。由图 5 可以看出,随着时间的增加钙质煤渣的出口处的 SO_2 的浓度是逐渐增加的,但穿透时间比石灰添加量为 10∶1.5 要短,且拐点不明显。采用石灰添加量为 20% 的钙质煤渣作吸附剂时,在湿度为 30% 的条件下的吸附效果比较好。

3 结 论

(1)采用直接将锅炉排出的干煤渣用于低浓度含硫气体脱硫是可行的,有利于以废治废的效果。表明煤渣中的碱性物质和孔隙确有一定的吸收、吸附 SO_2 作用。经过石灰裹覆处理的煤渣脱硫性能明显优于未经改性的煤渣。煤渣与石灰配比为 10∶1、10∶1.5 和 10∶2 的平均脱硫率和最高脱硫率分别达到 46.27% 和 85.46%;50.31% 和 89.57%;47.35% 和 88.29%,这是由于煤渣表面不仅有物理吸附作用而且裹覆的 CaO、$Ca(OH)_2$ 与烟气中的 SO_2 发生了化学吸收所致。

(2)从实验数据可知,随着石灰加入量增加,钙质吸附剂对烟气中 SO_2 的吸收作用增强,脱硫率也随之增高,但存在一最佳添加量。本实验表明,煤渣与石灰最佳配比为 10∶1.5。

(3)实验表明,湿度影响改性煤渣吸附剂的脱硫效果。煤渣与石灰配比为 10∶1、10∶1.5 时 20% 湿度下的脱硫率最高;而配比为 10∶2 时 30% 的湿度下脱硫率最高。

参 考 文 献

[1] 杨新兴,高庆生,张文娟,等. 我国 SO_2 的减排构想与经济分析. 环境科学研究,**1998**,11(6):13 ~ 15

[2] 曲格平. 环境保护知识图本. 北京:红旗出版社,**1999**

[3] A. V. 斯莱克(美). 废气脱硫. 北京:中国建筑工业出版社,**1997**

[4] 方利国,王红林. 煤渣吸附脱除含硫气体的试验研究. 环境保护科学,**2000**,26(101):1 ~ 3

[5] 熊云威. 钙质煤渣脱硫剂与烟气脱硫试验研究. 重庆环境科学,**2000**,22(3):29 ~ 31