



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105733634 B

(45)授权公告日 2019.04.05

(21)申请号 201610102964.6

(22)申请日 2016.02.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105733634 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(73)专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市万柏林区迎泽
西大街79号

专利权人 太原科瑞康洁净能源有限公司

(72)发明人 刘守军 杜文广 张智聪 杨颂

上官炬

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限
公司 14101

代理人 刘宝贤

(51)Int.Cl.

C10B 57/06(2006.01)

C10L 9/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 1593722 A,2005.03.16,

CN 1593722 A,2005.03.16,

CN 1699526 A,2005.11.23,

US 9133408 B2,2015.09.15,

审查员 潘超

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅
复合添加剂及制法和应用

(57)摘要

一种提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂的重量份组成为石灰石60~80份、钾长石10~20份、二氧化硅10~20份、碳酸镁5~10份。本发明原料来源广泛而丰富,价格低廉,直接添加至干馏配合煤中,通过高温干馏制得含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭,其高温固硫率(1250℃)可从10-15%升高至50-75%,固硫率提升了40-60%,效果显著,与直接燃烧煤炭相比,可降低二氧化硫污染物排放80%以上,对解决城市周边农村生活用煤,改善农村与城市环境质量,降低雾霾天气具有重大的现实意义。

1. 一种提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂的应用,其特征在於包括如下步骤:

按钙基钾镁硅复合添加剂:配合煤重量比为4:100~10:100,将钙基钾镁硅复合添加剂4:100~10:100添加到配合煤中,在干馏炉中隔绝空气加热至900~1100℃,持续加热16~24h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,即得到含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭;

提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂的重量份组成为石灰石60~80份、钾长石10~20份、二氧化硅10~20份、碳酸镁5~10份;

所述配合煤的质量指标为: $FC_d \geq 50\%$, $V_{adf} \geq 25\%$, $A_d \leq 25\%$, $S_{td} < 1.5\%$ 。

2. 如权利要求1所述的一种提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂的应用,其特征在於提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂的制备方法包括如下步骤:

(1)将干燥后的石灰石、钾长石、二氧化硅和碳酸镁添加剂原料分别经粗破、细破至粒度 $\leq 3\text{mm}$;

(2)分别称取破碎好的添加剂原料,并将其混合,搅拌均匀;

(3)搅拌均匀的混合料经干式研磨,使原料粒度 $\leq 0.1\text{mm}$,然后在260~300℃条件下煅烧1~2小时,冷却至常温,即为钙基钾镁硅复合添加剂。

3. 如权利要求1所述的一种提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂的应用,其特征在於所述的筛分是将降至常温的炉料筛分为25-80mm粒度。

提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂及制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂及制备方法和应用。

背景技术

[0002] 基于“富煤、少油、缺天然气”特殊的一次能源禀赋，煤炭在相当长时期内，仍会是我国最主要的基础能源，且近半数煤以燃烧的方式被直接利用。其中，民用散烧用煤对环境污染不容忽视。据初步测算，北方农村每燃烧1吨高挥发原煤，将会排放2.5吨以上的二氧化碳（碳排放系数0.67）、150千克以上的其它染污物（碳氧化率0.85）。2014年民用散烧用煤量为1.6亿吨，仅占全国用煤量的3.8%，以二氧化硫排放为例，我国电厂年排放量为200万吨，民用散烧则高达320万吨，是电厂排放总量的1.6倍。此外，民用散烧用煤的烟尘污染、氮氧化物污染、灰渣污染等一系列问题对生态环境的破坏更是不可估量。然而，受地域、经济、文化等因素的影响，解决起来十分困难。要想从根本上解决农村及小城镇的燃煤污染问题，为这些地区提供优质、低价、清洁的替代燃料是当务之急。

[0003] 煤炭燃烧获取能源过程中，煤中的硫份氧化燃烧最终以硫氧化物随烟气排除，严重污染大气环境，也是我国雾霾与酸雨频发的主要原因之一。为控制燃煤二氧化硫排放，目前有三种途径：燃烧前脱硫（煤的洗选）、燃烧过程脱硫（炉内脱硫）以及燃烧后脱硫（烟道气脱硫）。其中所用脱硫剂多为廉价的石灰石/白云石等钙基固硫剂，适宜的Ca/S摩尔比在1.5-3.0之间。规模以上的工业与电站燃煤锅炉，大多采用循环流化床锅炉，燃烧温度在900℃左右，除严格控制煤中全硫外，大多同时实施燃烧过程与烟道气脱硫，硫氧化物得到很好控制。循环硫化床锅炉低温燃烧，保证了以硫酸钙形态炉内固硫的高效率。

[0004] 民用散烧炉具相对工业锅炉较为简陋，基本上无除尘、脱硫等环保设施，污染物属直排状况。如何为民用散烧炉具提供一种洁净燃料才可从源头上解决二氧化硫的污染，因此，民用洁净焦炭应运而生。民用焦炭是以燃料煤（动力煤）为主，并辅以少量焦煤、固硫剂、增碳剂、助燃剂等，利用现有焦化厂生产设备，通过高温干馏而得的洁净固体燃料。民用焦炭具有成块好、强度适中、热值高、反应性好、燃烧速率高、无烟低尘等优点，无需脱硫设施，尾气即可满足国家排放标准；而且易点火、续火能力强、升温速度快、燃烧持续时间长，是各种民用生活炉具替代原煤或型煤的理想燃料。

[0005] 经过长期对民用炉具燃烧温度测试，80%燃烧区域在1200℃左右，且随着燃料床层厚度的增加，局部高温区超过1250℃。民用焦炭在配煤时添加了钙基固硫剂，在民用炉燃烧时，燃料中的硫最终形成硫酸钙进入灰分得以固定，但温度超过1000℃硫酸钙便开始分解，超过1200℃时，基本失去固硫能力，固硫率不足20%。如何实现高温高效固硫，一直是该领域的研究热点。

[0006] 关于燃煤固硫剂的专利有很多，如CN200510018904.8公开了燃煤固硫复合添加剂，含有CaO、BaCO₃以及Al₂O₃、KMnO₄和MnO₂中的任一种或任两种，或同时含有Al₂O₃、KMnO₄和

MnO₂,具有较好的高温固硫效果;CN201110023814.3公开了一种配煤掺烧炉内脱硫高温固硫剂,含有CaO、SiO₂、Na₂CO₃、MgO、Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、K₂O、V₂O₅、SiC及木质素磺酸钠,大幅提高了脱硫效率,能把燃煤中的80%的SO₂固定下来。但是现有技术的燃煤固硫剂不适用于经过高温干馏而制备民用焦炭的固硫。经检索,提高民用焦炭高温固硫效果的添加剂未见报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种实用性好的提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂及其制备方法和应用。

[0008] 本发明与现有技术燃煤固硫剂的显著区别是燃煤固硫剂加入燃煤中在直接燃烧过程固硫,而本发明的钙基钾镁硅复合添加剂加入至配合煤后必须经过高温干馏制得焦炭后,方可用于后续固硫。

[0009] 本发明基于复合氧化物固硫机理,经过大量筛选、复配、优化与评价,形成高温固硫复合助剂。添加该复合助剂的民用焦炭,在1250℃高温下燃烧,固硫率仍可达75%,本发明可大幅度降低民用焦炭燃烧过程硫氧化物排放。

[0010] 为了实现上述目的,本发明所采取的技术方案如下:

[0011] 一种提高民用焦炭高温固硫效果的钙基钾镁硅复合添加剂,其重量份组成为石灰石60~80份、钾长石10~20份、二氧化硅10~20份、碳酸镁5~10份。

[0012] 本发明制备方法,包括如下步骤:

[0013] (1)将干燥后的石灰石、钾长石、二氧化硅和碳酸添加剂原料分别经粗破、细破至粒度 $\leq 3\text{mm}$;

[0014] (2)分别称取破碎好的添加剂原料,并将其混合,搅拌均匀;

[0015] (3)搅拌均匀的混合料经干式研磨,使原料粒度 ≤ 150 目(0.1mm);然后在260~300℃条件下煅烧1~2小时,冷却至常温,即为钙基钾镁硅复合添加剂。

[0016] 本发明钙基钾镁硅复合添加剂的应用,包括如下步骤:

[0017] 按钙基钾镁硅复合添加剂:配合煤重量比为4~10:100,将钙基钾镁硅复合添加剂4:100~10:100添加到配合煤中,在干馏炉中隔绝空气加热至900~1100℃,持续加热16~24h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,即得到含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭。

[0018] 所述配合煤的质量指标为:FC_d $\geq 50\%$,V_{adf} $\geq 25\%$,A_d $\leq 25\%$,S_{td} $< 1.5\%$ 。

[0019] 如上所述的筛分是将降至常温的炉料筛分为25-80mm粒度。

[0020] 本发明现有技术相比,其直接带来的和必然产生的优点与积极效果如下:

[0021] 在本发明方法中,所采用的钙基钾镁硅复合添加剂,原料来源广泛而丰富,价格低廉,直接添加至干馏配合煤中,通过高温干馏制得含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭,其高温固硫率(1250℃)可从10-15%升高至50-75%,固硫率提升了40-60%,效果显著。

[0022] 在本发明方法中,生产的民用焦炭,与直接燃烧煤炭相比,可降低二氧化硫污染物排放80%以上,对解决城市周边农村生活用煤,改善农村与城市环境质量,降低雾霾天气具有重大的现实意义。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明的具体实施方式作出进一步地说明。

[0024] 实施例1

[0025] (1)将干燥后的石灰石、钾长石、二氧化硅和碳酸镁添加剂原料分别经粗破、细破至粒度 $\leq 3\text{mm}$;

[0026] (2)依次分别称取破碎好的石灰石80kg、钾长石10kg、二氧化硅10kg、碳酸镁5kg,并将其混在一起,搅拌均匀;

[0027] (3)搅拌均匀的混合料经干式研磨,使原料粒度 ≤ 150 目(0.1mm);然后在260℃条件下煅烧2小时,冷却至常温,即为钙基钾镁硅复合添加剂;

[0028] (4)入炉煤料由20wt%的长焰煤、15wt%的贫煤、30wt%的1/3焦煤、20wt%的肥煤和15wt%的主焦煤配合而成配合煤;其配合煤的质量指标为: $V_{\text{adf}} 30.0\%$, $A_d 13.5\%$, $FC_d 60.6\%$, $S_{t,d} 0.67\%$;粘结指数 $G=74$,细度($\leq 3\text{mm}$) $=73.6\%$;

[0029] (5)按钙基钾镁硅复合添加剂:配合煤重量比为4:100,将制好的钙基钾镁硅复合添加剂添加到配合煤中,在干馏炉中隔绝空气加热至1100℃,持续加热16h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,即得到粒度为25-80mm的含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭。

[0030] 对比例:配合煤中以重量比4:100添加单一钙基脱硫剂石灰石,在干馏炉中隔绝空气加热至1100℃,持续加热16h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,所得粒度为25-80mm的焦炭作为对照用焦。

[0031] 在北京创字炉具有限公司生产的NS18-2型150m²民用反射炉中分别对所得民用焦及对照用焦进行燃烧试验,根据GB/T214中的艾士卡法测定焦炭及其灰分的全硫含量,按照以下公式即可计算出固硫率。固硫率计算公式如下:

$$[0032] \quad R_s = \frac{S_{a,d}}{S_{t,d}} \cdot A_d \times 100 \%$$

[0033] 式中:

[0034] R_s ——焦炭固硫率,%;

[0035] $S_{a,d}$ ——干燥基焦炭灰分中全硫的含量,%;

[0036] $S_{t,d}$ ——干燥基焦炭中全硫的含量,%;

[0037] A_d ——干燥基焦炭1250℃下灰分,%。

[0038] 测试数据及固硫率计算结果见表1。

[0039] 表1添加复合添加剂与未添加复合添加剂焦炭的高温固硫效果对比

[0040]

实验组别	$S_{a,d}$	$S_{t,d}$	A_d	固硫率	提高值
	%	%	%	%	%
对照用焦	0.37	0.63	17.58	10.32	-
添加复合添加剂的民用焦	1.73	0.61	17.59	49.89	39.57

[0041] 实施例2

[0042] (1)将干燥后的石灰石、钾长石、二氧化硅和碳酸镁添加剂原料分别经粗破、细破至粒度 $\leq 3\text{mm}$;

[0043] (2)依次分别称取破碎好的石灰石75kg、钾长石12.5kg、二氧化硅12.5kg、碳酸镁6.3kg,并将其混在一起,搅拌均匀;

[0044] (3)搅拌均匀的混合料经干式研磨,使原料粒度 ≤ 150 目(0.1mm);然后在270℃条件下煅烧1.8小时,冷却至常温后包装,即为钙基钾镁硅复合添加剂;

[0045] (4)入炉煤由30wt%的弱粘煤、40wt%的长焰煤、20wt%的气肥煤和10wt%的不粘煤配合而成配合煤;其质量指标(wt%): $V_{\text{adf}} 35.0\%$, $A_{\text{d}}13.5\%$, $FC_{\text{d}}56.2\%$, $S_{\text{t,d}}0.67\%$,粘结指数 $G=40$,细度($\leq 3\text{mm}$) $=86.5\%$;

[0046] (5)按钙基钾镁硅复合添加剂:配合煤重量比为5.5:100将制好的钙基钾镁硅复合添加剂添加到配合煤中,在干馏炉中隔绝空气加热至1050℃,持续加热18h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,即得到粒度为25-80mm的含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭。

[0047] 对比例:配合煤中以重量比5.5:100添加单一钙基脱硫剂石灰石,在干馏炉中隔绝空气加热至1050℃,持续加热18h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,所得粒度为25-80mm的焦炭作为对照用焦。

[0048] 在北京创字炉具有限公司生产的NS18-2型150m²民用反射炉中分别对所得民用焦及对照用焦进行燃烧试验,根据GB/T214中的艾士卡法测定焦炭及其灰分的全硫含量,按照实施例1所附公式即可计算出固硫率。测试数据及固硫率计算结果见表2。

[0049] 表2添加复合添加剂与未添加复合添加剂焦炭的高温固硫效果对比

[0050]

实验组别	$S_{\text{a,d}}$	$S_{\text{t,d}}$	A_{d}	固硫率	提高值
	%	%	%	%	%
对照用焦	0.38	0.62	17.59	10.78	-
添加复合添加剂的民用焦	1.86	0.59	17.61	55.52	44.74

[0051] 实施例3

[0052] (1)将干燥后的石灰石、钾长石、二氧化硅和碳酸镁添加剂原料分别经粗破、细破至粒度 $\leq 3\text{mm}$;

[0053] (2)依次分别称取破碎好的石灰石70kg、钾长石15kg、二氧化硅15kg、碳酸镁7.5kg,并将其混在一起,搅拌均匀;

[0054] (3)搅拌均匀的混合料经干式研磨,使原料粒度 ≤ 150 目(0.1mm);然后在280℃条件下煅烧1.5小时,冷却至常温后包装,即为钙基钾镁硅复合添加剂;

[0055] (4)入炉煤料由20wt%的长焰煤、15wt%的贫煤、30wt%的1/3焦煤、20wt%的肥煤和15wt%的主焦煤配合而成配合煤;其配合煤的质量指标为: $V_{\text{adf}}30.0\%$, $A_{\text{d}}13.5\%$, $FC_{\text{d}}60.6\%$, $S_{\text{t,d}}0.67\%$;粘结指数 $G=74$,细度($\leq 3\text{mm}$) $=73.6\%$;

[0056] (5)按钙基钾镁硅复合添加剂:配合煤重量比为7:100将制好的钙基钾镁硅复合添加剂添加到配合煤中,在干馏炉中隔绝空气加热至1000℃,持续加热20h,然后将红热炉料

出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,即得到粒度为25-80mm的含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭。

[0057] 对比例:配合煤中以重量比7:100添加单一钙基脱硫剂石灰石,在干馏炉中隔绝空气加热至1000℃,持续加热20h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,所得粒度为25-80mm的焦炭作为对照用焦。

[0058] 在北京创字炉具有限公司生产的NS18-2型150m²民用反射炉中分别对所得民用焦及对照用焦进行燃烧试验,根据GB/T214中的艾士卡法测定焦炭及其灰分的全硫含量,按照实施例1所附公式即可计算出固硫率。测试数据及固硫率计算结果见表3。

[0059] 表3添加复合添加剂与未添加复合添加剂焦炭的高温固硫效果对比

[0060]

实验组别	S _{a,d}	S _{t,d}	A _d	固硫率	提高值
	%	%	%	%	%
对照用焦	0.44	0.61	17.61	12.70	-
添加复合添加剂的民用焦	2.05	0.58	17.62	62.28	49.58

[0061] 实施例4

[0062] (1)将干燥后的石灰石、钾长石、二氧化硅和碳酸镁添加剂原料分别经粗破、细破至粒度≤3mm;

[0063] (2)次分别称取破碎好的石灰石65kg、钾长石17.5kg、二氧化硅17.5kg、碳酸镁8.7kg,并将其混在一起,搅拌均匀;

[0064] (3)搅拌均匀的混合料经干式研磨,使原料粒度≤150目(0.1mm);然后在290℃条件下煅烧1.3小时,冷却至常温后包装,即为钙基钾镁硅复合添加剂;

[0065] (4)入炉煤由30wt%的弱粘煤、40wt%的长焰煤、20wt%的气肥煤和10wt%的不粘煤配合而成配合煤;其质量指标(wt%):V_{adf} 35.0%,A_d13.5%,FC_d56.2%,S_{t,d}0.67%,粘结指数G=40,细度(≤3mm)=86.5%;

[0066] (5)按钙基钾镁硅复合添加剂:配合煤重量比为8.5:100将制好的钙基钾镁硅复合添加剂添加到配合煤中,在干馏炉中隔绝空气加热至950℃,持续加热22h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,即得到粒度为25-80mm的含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭。

[0067] 对比例:配合煤中以重量比8.5:100添加单一钙基脱硫剂石灰石,在干馏炉中隔绝空气加热至950℃,持续加热22h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,所得粒度为25-80mm的焦炭作为对照用焦。

[0068] 在北京创字炉具有限公司生产的NS18-2型150m²民用反射炉中分别对所得民用焦及对照用焦进行燃烧试验,根据GB/T214中的艾士卡法测定焦炭及其灰分的全硫含量,按照实施例1所附公式即可计算出固硫率。测试数据及固硫率计算结果见表4。

[0069] 表4添加复合添加剂与未添加复合添加剂焦炭的高温固硫效果对比

[0070]

实验组别	$S_{a,d}$	$S_{t,d}$	A_d	固硫率	提高值
	%	%	%	%	%
对照用焦	0.48	0.60	17.62	14.10	-
添加复合添加剂的民用焦	2.21	0.57	17.64	68.39	54.29

[0071] 实施例5

[0072] (1)将干燥后的石灰石、钾长石、二氧化硅和碳酸镁添加剂原料分别经粗破、细破至粒度 $\leq 3\text{mm}$;

[0073] (2)依次分别称取破碎好的石灰石60kg、钾长石20kg、二氧化硅20kg、碳酸镁10kg,并将其混在一起,搅拌均匀;

[0074] (3)搅拌均匀的混合料经干式研磨,使原料粒度 ≤ 150 目(0.1mm);然后在 300°C 条件下煅烧1小时,冷却至常温后包装,即为钙基钾镁硅复合添加剂;

[0075] (4)入炉煤料由20wt%的长焰煤、15wt%的贫煤、30wt%的1/3焦煤、20wt%的肥煤和15wt%的主焦煤配合而成配合煤;其配合煤的质量指标为: $V_{adf}30.0\%$, $A_d13.5\%$, $FC_d60.6\%$, $S_{t,d}0.67\%$;粘结指数 $G=74$,细度($\leq 3\text{mm}$) $=73.6\%$;

[0076] (5)按钙基钾镁硅复合添加剂:配合煤重量比为10:100将制好的钙基钾镁硅复合添加剂添加到配合煤中,在干馏炉中隔绝空气加热至 900°C ,持续加热24h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,即得到粒度为25-80mm的含有钙基钾镁硅复合添加剂的民用焦炭。

[0077] 对比例:配合煤中以重量比10:100添加单一钙基脱硫剂石灰石,在干馏炉中隔绝空气加热至 900°C ,持续加热24h,然后将红热炉料出炉后经熄焦工序降至常温,再经筛分,所得粒度为25-80mm的焦炭作为对照用焦。

[0078] 在北京创字炉具有限公司生产的NS18-2型 150m^2 民用反射炉中分别对所得民用焦及对照用焦进行燃烧试验,根据GB/T214中的艾士卡法测定焦炭及其灰分的全硫含量,按照实施例1所附公式即可计算出固硫率。测试数据及固硫率计算结果见表5。

[0079] 表5添加复合添加剂与未添加复合添加剂焦炭的高温固硫效果对比

[0080]

实验组别	$S_{a,d}$	$S_{t,d}$	A_d	固硫率	提高值
	%	%	%	%	%
对照用焦	0.50	0.59	17.63	14.94	-
添加复合添加剂的民用焦	2.37	0.56	17.65	74.70	59.76

[0081] 通过实施例1~5实验结果可以看出,添加钙基钾镁硅复合添加剂后,显著提高了民用焦炭的高温固硫效果,使得民用焦炭更为环保,适应性更广,保证了民用焦炭作为一种燃料的应用。