

常温常压 KBH_4 还原法快速脱除水煤浆中的硫*

沈亚飞¹ 孙同华^{1**} 贾金平¹ 刘训悦²

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240; 2. 浙江大学原子核农业科学研究所, 杭州, 310029)

摘要 使用 KBH_4 还原法脱除水煤浆中的硫. 在常温常压, KBH_4 浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、煤炭粒径 $109 \mu\text{m}$ 、处理时间 10 min 、搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 低硫水煤浆中煤炭的总脱硫率可以达到 43.0% . 而且硫酸盐硫的脱除率约 47.8% , 黄铁矿硫的脱除率约 55.4% ; 同时有机硫的脱除率约 23.9% . 硼氢化钾还原法相比其它传统化学脱硫方法, 对有机硫和无机硫脱除均有作用, 试剂用量少, 反应条件温和, 脱硫速度快, 热值的损耗小, 处理后水煤浆中煤炭的热值有所提高, 起燃温度降低.

关键词 水煤浆, 硼氢化钾, 还原脱硫.

煤是有机与无机化合物的混合物, 硫在煤炭中存在形式复杂, 有时还包括微量的呈单体状态的元素硫. 有机硫以硫醇类 (R-SH)、硫醚类 (R-S-R)、噻吩类等结构的官能团存在于煤中约占 $30\%—40\%$ ^[1]; 无机硫主要以硫化物的形式存在, 还有少量的硫酸盐、以黄铁矿为主的无机含硫矿物, 约占硫总量的 $60\%—70\%$ ^[2], 硫酸盐以钙、铁、镁和钡的硫酸盐类形式出现. 煤在燃烧的过程中, 可燃硫生成 SO_2 和 SO_3 , 随同烟气排入大气, 引起酸雨, 污染环境. 水煤浆是由低硫低灰的煤炭经过洗选制成的一种清洁液体燃料. 虽然在中国水煤浆技术被认为是一种清洁煤技术, 但是随着原煤制浆的量增大, 二氧化硫的排放量也随之增加. 因此, 作为一种清洁能源, 水煤浆的燃前脱硫将会大大减少烟气脱硫的费用和难度. 水煤浆燃前脱硫对于大气污染控制具有重要的研究意义.

煤炭燃后脱硫 (即去除 SO_2) 存在诸多问题, 以国内应用最为广泛的湿式石灰石/石膏法为例, 该工艺存在着基建投资大、运行费用高、占地面积多、设备材质要求高、工艺系统复杂、系统内易发生结垢堵塞、耗水量大、生成的脱硫石膏难以处置等问题^[3]. 为此, 煤炭燃前脱硫相对比较适宜可持续发展目标. 目前, 煤炭化学脱硫方法已有许多种, 如碱水溶液法、部分氧化法、氯解法、热解法. 这些方法虽然都能脱除煤中几乎全部的无机硫及部分有机硫, 但大都需要强酸、强碱和强氧化剂并在高温高压条件下操作, 工艺条件苛刻, 成本昂贵, 而且有些化学法对煤的结构与性质破坏严重^[4].

当前绝大部分化学法煤炭脱硫工艺都采取的是氧化法, 很少采取还原法脱硫. 还原脱硫法主要采用的是 H_2 在高温 ($650 \text{ }^\circ\text{C}$)、高压 ($2—5 \text{ MPa}$) 条件下对煤加氢热解, 达到硫分去除目的^[5]. 还原剂成本、严格的设备及操作条件, 制约了该方法的开发利用. 硼氢化钾 (KBH_4) 是一种性能优良的还原剂, 在有机化学和无机化学方面有着广泛应用, 在金属氯化物存在时其还原能力显著提高^[6]. 相对硼氢化钠 (NaBH_4)^[7] 而言, KBH_4 还是一种商业上更价廉的金属硼氢化物, 性质稳定, 在使用、存贮和处置等方面都很安全^[8].

因此, 本研究首次尝试 KBH_4 作为还原剂对低硫水煤浆进行深度脱硫研究. 对影响脱硫效率的多种因子如还原剂浓度、反应液 pH、处理时间、温度、搅拌速度以及煤炭粒径等进行了详细的研究, 同时也考察了处理前后水煤浆粉末的燃烧性能.

1 材料与方 法

1.1 实验用煤和试剂的来源和性质

实验水煤浆采集于上海动力燃料有限公司. 样品经过烘干, 研细至一定粒径后筛分、混匀, 制得用于

2011年9月21日收稿.

* 国家高新技术研究发展计划 (863 计划, 2009AA062603) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 86 + 13636658680, E-mail: sunth@sjtu.edu.cn

实验的固体水煤浆粉末,110 ℃干燥 2 h 后进行实验. 硼氢化钾(KBH₄ 96%,分析纯)购于上海国药试剂有限公司,贮存在干燥器中.

1.2 实验装置及操作

还原脱硫装置主要包括反应器、磁力搅拌器、恒温水浴锅和尾气吸收瓶等. 3 g 煤样放入 100 mL 的锥形瓶后,加入 30 mL 去离子水. 在室温条件下,往煤浆中加入一定质量的 KBH₄后马上用硅胶塞塞紧瓶口,进行还原脱硫操作. 选择 KBH₄浓度(0.20 mmol·L⁻¹、2.0 mmol·L⁻¹、20 mmol·L⁻¹)、煤炭粒径(380 μm、180 μm、109 μm)和处理时间(1 min、10 min、30 min)作三因素三水平正交实验分析,以确定最经济化的脱硫条件. 确定上述参数水平后,改变温度(4 ℃、20 ℃、30 ℃、60 ℃和 80 ℃)、搅拌速度(0 r·min⁻¹、100 r·min⁻¹、200 r·min⁻¹、300 r·min⁻¹和 400 r·min⁻¹)和初始液 pH(1、4、7、10 和 12)进行单因子研究分析,从而确定还原脱硫的最优化条件,最终得到还原剂脱硫实验的最佳运行参数.

1.3 分析方法与仪器

煤炭元素分析使用元素分析仪(Elementar Vario EL III, Germany). 煤的工业分析和硫分分析分别根据 GB/T 212—2001 和 GB/T 215—2003 测定. 煤的发热量和起燃温度分别根据 GB/T 213—2003 和 GB/T 18511—2001 测定. 脱硫气体使用气相色谱 GCRAE 1000 检测(RAE Systems Inc., USA). 热值和起燃温度分别根据 GB/T 213—2003 和 GB/T 18511—2001 测定. 每个实验数据通过 2 次平行测定(误差 < 5%).

2 结果与讨论

2.1 L₉(3³)正交实验设计优化 KBH₄浓度、处理时间和煤炭粒径

正交实验设计提供了一条快速、系统及简单途径,对效率和成本进行优化. 表 1 列举了 KBH₄浓度、处理时间和煤炭粒径这 3 个经济且可操作性的因子,以及每个因子的 3 个水平,共进行 9 个实验.

表 1 还原脱硫的 L₉(3³)正交实验结果

Table 1 Experimental results of desulfurization processes according to the L₉(3³) orthogonal array

实验序号	KBH ₄ 浓度/(mmol·L ⁻¹)	煤炭粒径/μm	处理时间/min	总脱硫率/(wt%)
1	0.20	380	1	15.8
2	0.20	180	10	20.5
3	0.20	109	30	22.0
4	2.0	380	10	24.6
5	2.0	180	30	28.4
6	2.0	109	1	31.0
7	20	380	30	30.6
8	20	180	1	33.5
9	20	109	10	37.2

注: 其它反应条件: 反应温度 30 ℃, 搅拌速度 100 r·min⁻¹, 初始液 pH 随 KBH₄浓度变化而变化.

对表 1 的数据进行分析,结果见表 2. 可见对总硫去除影响最大的因素是 KBH₄浓度,当其含量为 20 mmol·L⁻¹时总硫去除最多;粒径对总硫去除影响次之;处理时间对总硫去除影响小. 考虑到经济效益,取 KBH₄浓度 2.0 mmol·L⁻¹,粒径大小 109 μm,处理时间 10 min.

表 2 正交实验结果的处理

Table 2 Data handling of the L₉(3³) orthogonal array

V _i	影响因素		
	KBH ₄ 浓度	煤炭粒径	处理时间
V ₁ /%	19.4	23.7	26.8
V ₂ /%	28.0	27.5	27.4
V ₃ /%	33.8	30.1	27.0
Range	14.4	6.4	0.6

注: V_i等于同一因子的相同水平的总脱硫率之和再除以 3; Range = (V_i)_{最大值} - (V_i)_{最小值}.

2.2 搅拌速度、反应温度和初始液 pH 对脱硫效率的影响

从表 3 可以得出总脱硫率随搅拌速度的增大而增大,当搅拌速度达到 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 可以达到较好的脱硫效果;总脱硫率随温度的升高先增大后减小,当反应温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时煤炭脱硫率达 39.6% ,温度过高导致硼氢化钾水解速率的加快,不利于脱硫反应,所以温度控制在常温即可;总脱硫率随起始液 pH 升高先增大后减小. 室温下,硼氢化钾在碱性溶液不会迅速发生水解反应而生成大量 H_2 ,所以中性和偏碱性条件下更适合脱硫反应的进行.

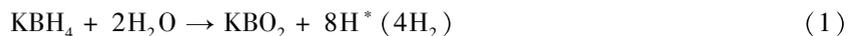
表 3 搅拌速度、反应温度和初始 pH 对总脱硫率的影响

Table 3 Dependence of total sulfur reduction on shaking rate, treatment temperature and initial pH

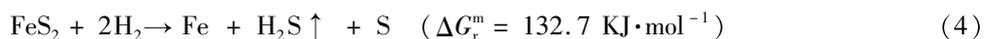
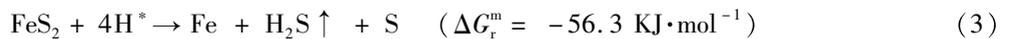
实验序号	搅拌速率/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	反应温度/ $^\circ\text{C}$	起始液 pH	总脱硫率/(wt%)
1	0	30	—	25.8
2	100	30	—	35.9
3	200	30	—	38.4
4	300	30	—	39.6
5	400	30	—	40.4
1 [#]	200	4	—	31.5
2 [#]	200	20	—	37.2
3 [#]	200	30	—	39.6
4 [#]	200	60	—	33.8
5 [#]	200	80	—	32.3
1 [*]	200	30	1	33.1
2 [*]	200	30	4	35.5
3 [*]	200	30	7	39.2
4 [*]	200	30	12	41.0
5 [*]	200	30	10	42.6

注: 其它反应条件: KBH_4 浓度 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 煤炭粒径 $109 \text{ }\mu\text{m}$, 处理时间 10 min .

脱硫反应过程如下列反应方程式所示^[9-10]:



在还原脱硫过程中,黄铁矿硫(FeS_2)广泛存在于煤炭中,其脱硫反应如方程式(3)—(5). 然而通过计算 Gibbs 自由能(3)—(4),黄铁矿硫的脱除反应倾向于方程式(3)^[8].



式中, H^* 表示硼氢化钾水解产生的具有强还原性的活性氢原子. ΔG_r^m 表示 Gibbs 自由能, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (T 为反应温度, 单位是开尔文; ΔH , ΔS 分别是正反应的单位摩尔焓变与熵变, 单位分别为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

2.3 有机硫和无机硫的脱除

从表 4 中可以看出,硼氢化钾还原脱硫对有机硫和无机硫均有脱除作用. 水煤浆的总脱硫率从 27.1% 到 43.0% . 煤炭粒径从 $380 \text{ }\mu\text{m}$ 减少至 $109 \text{ }\mu\text{m}$,总脱硫率增加了 16% . 对于不同粒径,黄铁矿硫和硫酸盐硫脱除率分别从 36.2% 增加至 55.4% 和 33.6% 增加至 47.8% . 同时煤炭粒径从 $380 \text{ }\mu\text{m}$ 减少至 $109 \text{ }\mu\text{m}$,有机硫脱除率从 10.5% 增加至 23.9% . 有机硫的脱除效果很大程度上取决于煤炭粒径的大小.

2.4 GC 分析

硫化氢(H_2S)是被证实的脱硫产物. 如图 1 所示,通过气相色谱分析(GC),气囊中有少量非精确浓

度的 H_2S 和有机气体产生 (如: 苯、甲苯等). 这表明脱硫过程一定程度的碳损失导致了微量有机气体的产生, 同时这可能会对水煤浆的燃烧性能产生一定的影响.

表 4 不同煤炭粒径的有机硫和无机硫的脱除效率

Table 4 Removal efficiency of inorganic and organic sulfurs with different particle sizes

煤炭粒径/ μm	脱硫率/(wt%)			总脱硫率/(wt%)
	黄铁矿硫	硫酸盐硫	有机硫*	
380	36.2	33.6	10.5	27.1
180	50.0	38.7	15.4	35.8
109	55.4	47.8	23.9	43.0

注: 处理条件: 常温常压, KBH_4 浓度 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 处理时间 10 min, 搅拌速度 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; * 差减法.

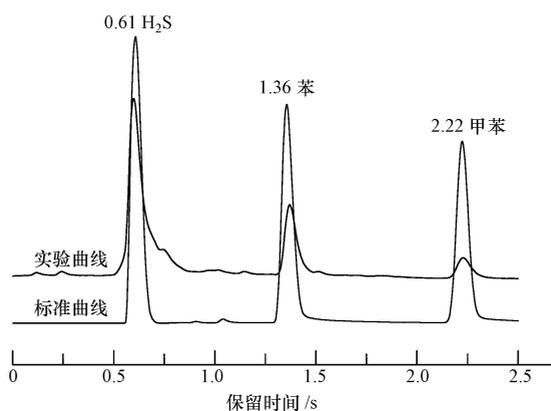


图 1 气囊尾气的 GC 分析

Fig. 1 GC analysis of the tail gas from the air chamber

2.5 处理前后煤炭的起燃温度和热值分析

起燃温度是衡量煤质优劣的一项重要特性指标, 起燃温度越低, 燃料着火越容易. 煤的热值则是另一项重要指标, 单位质量的煤热值越高表明其产生的热量越多. 化学脱硫导致煤炭热值的减少是因为部分 C—C 键的断裂或者碳的洗脱作用^[11]. 然而, 由于煤炭灰分的去除也可以使煤炭的热值一定程度上得到提高^[12]. 某种程度上说, 合理的处理条件可以提高煤炭的燃烧性能. 处理后的煤炭热值提高 $475 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 且起燃温度降低 $7 \text{ }^\circ\text{C}$. 结果表明硼氢化钾还原法是一种相当温和的化学脱硫方法. 处理后, 煤炭变得低灰低硫, 同时热值提高, 起燃点温度降低.

3 结论

实验结果表明 KBH_4 还原法能快速有效地脱除水煤浆中的硫, 并且对有机硫和无机硫均有明显的脱除效果. 综合考虑经济和环境效益, 在常温常压, KBH_4 浓度为 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 煤炭粒径为 $109 \mu\text{m}$, 处理时间为 10 min 和搅拌速度为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 总脱硫效率约 43%. 在整个脱硫过程中, 搅拌和化学反应同时进行, 处理更加便捷和高效, 煤炭脱硫过程仅用 10 min. 硫酸盐硫的脱除效率为 47.8%, 黄铁矿硫的脱除效率为 55.4%, 同时有机硫的脱除效率为 23.9%. 除此之外, 煤炭的燃烧热值有所提高, 起燃温度下降. 综上所述, 硼氢化钾还原法脱硫比传统化学脱硫方法有更多的优点, 如: 对有机硫和无机硫均有脱除效果, 试剂用量少、处理时间短、反应条件温和、操作简单等. 不管是高硫煤, 还是低硫煤, 硼氢化钾还原法脱硫是煤炭脱硫较为理想的方法之一.

参 考 文 献

- [1] 王建龙. 现代环境生物技术 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2001, 25 (1): 318-328
- [2] 李学亮. 国外煤炭脱硫降灰技术的发展趋向 [J]. 中国煤炭, 2000, 26 (7): 61-63

- [3] 丁智华. 简述电厂烟气脱硫的几种方法及脱硫误区 [J]. 中国科技博览, 2009, 28:121
- [4] 张威, 李文军. 煤的化学氧化脱硫技术及其研究 [J]. 煤化工, 2006, 36(3): 37-39
- [5] 曹晏, 张尚武, 李斌, 等. 阳泉高硫无烟煤热化学法预脱硫的试验考察 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(4): 329-333
- [6] 陈皓侃, 李保庆, 张碧江. 高硫煤加氢热解脱硫的研究. II 反应条件对煤加氢热解脱硫影响 [J]. 燃料化学学报, 1997, 25(5): 404-409
- [7] De Souza M V N, Vasconcelos T R A. Recent methodologies mediated by sodium borohydride in the reduction of different classes of compounds [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2006, 20(11): 798-810
- [8] Li Z L, Sun T H, Jia J P. An extremely rapid, convenient and mild coal desulfurization new process: Sodium borohydride reduction [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91: 1162-1167
- [9] Liu B H, Li Z P, Suda S. Thermal properties of alkaline sodium borohydride solutions [J]. Thermochemical Acta, 2008, 471: 103-105
- [10] Rong W R, Qiu D R. Decomposition of borohydride solution and stabilization mechanism of NaOH [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 1998, 37: 276-278
- [11] Liu K C, Yang J, Jia J P, et al. Desulphurization of coal via low temperature atmospheric alkaline oxidation [J]. Chemosphere. 2008, 71: 183-188
- [12] Baruah B P, Khare P. Desulfurization of oxidized Indian coals with solvent extraction and alkali treatment [J]. Energy & Fuels, 2007, 21: 2156-2164

Rapid sulfur removal from coal water slurry by potassium borohydride reduction under ambient conditions

*SHEN Yafei*¹ *SUN Tonghua*^{1*} *JIA Jinping*¹ *LIU Xunyu*²

(1. Shanghai Jiaotong University, School of Environmental Science & Engineering, Shanghai, 200240, China;

2. Zhejiang University, Institute of Nuclear Agricultural Science, Hangzhou, 310029, China)

ABSTRACT

The present work employed KBH_4 reduction to remove sulfur in coal water slurry (CWS) for the first time. Under the conditions of normal pressure and temperature, $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4$, $109 \mu\text{m}$ coal particle, 10 min treatment time and $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ shaking rate, the total sulfur reduction of low-sulfur CWS was about 43.0%. The removal efficiency of sulfate sulfur was 47.8%, and the removal efficiency of pyrite sulfur was 55.4%. Besides, organic sulfur reduction was 23.9%. Compared with traditional chemical desulfurization methods, the current method was effective in removing both organic and inorganic sulfurs. It also used less reagent, mild reaction conditions, short treatment time, and less loss of calorific value. After the treatment, calorific value of CWS got improved, and ignition temperature was reduced.

Keywords: coal water slurry, potassium borohydride, reductive desulfurization.