

国家自然科学基金(21666001)资助
北方民

炼焦煤热解过程中 硫变迁规律研究

Lianjiaomei Rejie Guocheng Zhong Liu Bianqian Guilü Yanjiu

李梅◎著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

金(21666001)资助

北方民族大学文库

炼焦煤热解过程中硫变迁规律研究

李 梅 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

为了有效控制高硫炼焦煤利用过程中污染物的排放,并为炼焦高硫煤利用过程中的硫在焦中的残留调控提供理论依据,在前人研究的基础上,本书采用 XPS 和化学法相结合的手段研究了室温至 1 000 ℃ 时,高硫炼焦煤在不同温度下热解时煤中硫的迁移规律;用 FTIR、TG-MS 和 XPS 等手段研究了显微组分热解过程中的结构变化和有机硫的迁移规律;在模拟高炉气氛下,研究了 1 100~1 350 ℃ 时,焦炭中硫的迁移规律;用量子化学模拟计算了煤中有机硫化物的热解机理。

图书在版编目(CIP)数据

炼焦煤热解过程中硫变迁规律研究 / 李梅著. —徐

州: 中国矿业大学出版社, 2017. 12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3863 - 4

I. ①炼… II. ①李… III. ①焦煤—有机硫化物—
研究 IV. ①TQ52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 319207 号

书 名 炼焦煤热解过程中硫变迁规律研究

著 者 李 梅

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83884895 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 6.75 字数 200 千字

版次印次 2017 年 12 月第 1 版 2017 年 12 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

为了有效控制高硫炼焦煤利用过程中污染物的排放,并为炼焦高硫煤利用过程中的硫在焦中的残留调控提供理论依据,在前人研究的基础上,本书采用 XPS 和化学法相结合的手段研究了室温至 1 000 °C 时,高硫炼焦煤在不同温度下热解时煤中硫的迁移规律;用 FT-IR、TG-MS 和 XPS 等手段研究了显微组分热解过程中的结构变化和有机硫的迁移规律;在模拟高炉气氛下,研究了 1 100~1 350 °C 时焦炭中硫的迁移规律;用量子化学模拟计算了煤中有机硫化物的热解机理,得到以下主要结论:

(1) 选择两种全硫含量相近、变质程度相似的新西兰煤(NXL)和山西煤(LS)为研究对象。煤热解过程中硫形态的迁移规律研究结果表明:两种煤中的硫都以有机硫为主,有机硫的形态主要有脂肪族硫化物、噻吩、亚砷和砷,其中噻吩硫占绝对优势。600 °C 之前,煤中的硫铁矿硫逐步转化为硫化亚铁,不稳定的有机硫化物则随温度升高逐渐分解。煤中原有的矿物质可以为含硫气体逸出提供通道,使其更快逸出。

(2) 用手选富集与离心分离相结合的方法从 NXL 和 LS 煤中分离出高纯度镜质组和惰质组。FTIR 和 XPS 分析结果表明:镜质组中的脂肪氢在热解过程中反应性越高,镜质组中热稳定性差的有机硫在热解过程中将更多地以气体形式逸出,残留在热解焦中的硫含量越低;两种镜质组中有机硫化物含量差别较大,而惰质组中其含量相近;在热解所得的镜质组和惰质组焦中,噻吩硫的含量都占绝对优势;在相同的温度下,镜质组的硫迁移率高于惰质组;热解过程中,有机硫化物硫不稳定,易分解,低温时分解的含硫气体主要以气体形式逸出,高温时形成的 SH 自由基可以与煤基质反应形成稳定的噻吩硫;煤中的镜质组和惰质组之间对含硫气体的逸出存在相互作用,这种作用表现为抑制含硫气体的逸出,使得逸出峰强度减弱,逸出终温升高。

(3) 模拟高炉气氛下焦炭二次加热反应过程中硫的迁移规律的研究结果表明:高温下焦中的全硫变化较小,但是焦中硫形态之间存在转化;全硫迁移率随温度的升高而增大;高温下,矿物分解形成的金属氧化物与硫自由基反应形成了金属硫化物,使得焦中无机硫化物的含量有所升高。

(4) 以量子化学理论和有机反应理论为基础,在电子水平上揭示了煤中有机硫的热解

机理。选择噻吩、苕基硫醇、苯甲基硫醚、二苯甲基二硫和邻甲苯二硫醚为研究对象,进行了量子化学模拟计算,结果表明:二苯甲基二硫和邻甲苯二硫醚中的 S—S 键强度较弱,在热解过程中易断裂,是热解引发键;在其他的模型化合物中 C—S 键的强度较弱,是热解引发键。通过计算建立了噻吩硫模型化合物热解模型:首先是噻吩环上的 α -H 转移到 S 上,紧接着 β -H 转移到 α -C 上,同时伴随着 C—S 键的断裂,噻吩的环状结构被破坏,生成链状化合物,通过内部氢转移生成 H_2S 逸出。

作者

2017 年 8 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 煤中硫的存在形式	1
1.2 煤中硫的测定方法	2
1.3 煤中形态硫在热解过程中的迁移	4
1.4 影响煤热解过程中硫迁移的因素	8
1.5 量子化学计算在煤中硫逸出方面的应用	13
1.6 研究背景及研究内容	14
第 2 章 炼焦煤热解过程中形态硫的迁移规律研究	16
2.1 煤样的选取及组成分析	16
2.2 试验装置及分析方法	17
2.3 结果与讨论	18
2.4 本章小结	34
第 3 章 煤显微组分热解过程中形态硫的迁移规律研究	35
3.1 试验部分	35
3.2 结果与讨论	40
3.3 本章小结	66
第 4 章 模拟高炉气氛下焦中硫迁移规律研究	68
4.1 焦炭中硫在高温下的化学形态和迁移行为	68
4.2 焦炭中形态硫高温下迁移的 XPS 研究	70
4.3 本章小结	73
第 5 章 煤热解过程中有机硫迁移的量子化学研究	74
5.1 计算方法及软件	74
5.2 模型化合物的优化结构计算	74
5.3 模型化合物的 HOMO 和 LUMO 轨道计算	77
5.4 模型化合物的热解机理讨论	78
5.5 模型化合物的热解与煤热解的关系	86
5.6 本章小结	87

第 6 章 结 论	88
6.1 主要结论.....	88
6.2 本书主要的创新点.....	89
6.3 对今后工作的展望和建议.....	89
参考文献	91

第1章 绪 论

炼焦煤包括气煤、肥煤、焦煤和瘦煤四个煤种,由于炼焦煤是钢铁行业必不可少的原料,因此受到广泛关注。我国炼焦煤储量丰富,去除高灰、高硫和难洗选的炼焦煤外,真正优质的焦煤和肥煤资源稀缺^[1-2]。从统计结果来看,炼焦煤中的高硫煤及中高硫煤的比例占40%~50%,且硫多以有机硫形态存在^[3]。在高温热解过程中,煤中60%~70%的硫滞留在焦炭中。焦炭中的硫分是有害成分,不但影响铁水的质量,而且影响高炉操作和技术经济指标,当焦炭的硫分发生波动时,影响更为严重。对于高炉生产,首先要求焦炭硫分尽可能低,但在无法降低的条件下,应该尽可能稳定。要使焦炭硫分稳定,则要求尽可能准确地预测焦炭硫分,从而控制配煤硫分。

另外,随着开采深度的加深,炼焦煤中的硫分也有升高的趋势,利用高硫炼焦煤获得合格焦炭,成为现阶段扩大炼焦煤资源亟待解决的问题。为此,各国学者从炉前、炉中和炉后三个方面进行了大量的脱硫试验研究,到目前为止仍然没有取得突破,究其原因是对炼焦煤热解过程中形态硫热解迁移没有一个清晰而又准确的认识,使得各类脱硫方法没有足够的基础理论支持。因此,从资源可持续发展和环境保护的角度考虑,开展中高硫炼焦煤热解过程中硫迁移的基础研究,具有重要的学术价值和实用价值。

1.1 煤中硫的存在形式

煤中的有机质主要是由碳、氢、氧、硫等元素组成,其中前三种元素的总和一般能占95%以上,而硫是煤中的一种杂质元素,根据其含量不同,煤可分为低硫煤(1%)、中硫煤(1%~2%)和高硫煤(>2%)。一般海陆交替相沉积煤的硫含量高,陆相沉积煤的硫含量较低,我国煤中硫的分布有明显的规律性,呈现“南高北低”的趋势^[4]。东北三省煤中的硫含量低,而西南地区煤中平均硫分最高(2.43%),贵州省大部分为高硫煤,较典型的是六枝矿区的煤,平均硫分为2%~6%。

一般地,根据煤中硫的化学形态可以将其分为有机硫、硫铁矿硫、硫酸盐硫和元素硫四种形式。硫铁矿硫包括黄铁矿(FeS_2)、白铁矿(FeS_2)、闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、含砷黄铁矿($\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$)和铜矿($\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{CuS}$)等,其中,黄铁矿是硫铁矿硫的主要形式,因此,又称为黄铁矿硫;硫酸盐硫的主要存在形态是石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和少量的硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)及其他极少量的硫酸盐矿物。

① 黄铁矿的宏观形态特征。由于受到沉积环境和生长空间的影响,黄铁矿形成了不同的形态,主要有浸染状、条带状、透镜状、结核状、脉状、栎壳状、薄膜状。

② 黄铁矿的显微特征。利用显微镜进行研究,可以揭示黄铁矿的分布状态、含量及其离散程度,为选煤评价提供基础信息。显微镜下,黄铁矿有以下几种形态:莓粒状黄铁矿、晶粒状黄铁矿、充填形黄铁矿、具生物结构黄铁矿、团块状黄铁矿。

有机硫是煤中有机质分子结构的组成部分,它的结构异常复杂,主要存在形式有硫醇($R-SH$)、硫醚($R-S-R'$)、二硫化物($R-S-S-R'$)以及呈杂环状态的硫醌和噻吩等。有机硫的主要来源是成煤植物中的蛋白质和微生物中的蛋白质。有机硫与煤中有机质结合在一起,分布均匀,不易脱除。

在褐煤中,有机硫的形态结构以脂肪族硫化物为主;在烟煤中,主要以单环和复杂稠环的噻吩结构为主。一般来讲,低变质程度煤中以低分子量的脂肪类有机硫为主,随着煤变质程度的升高,脂肪类硫的含量逐渐降低,而噻吩类硫的含量逐渐升高^[5-9]。

煤中元素硫的含量非常低,研究表明:元素硫是由黄铁矿在风化过程中氧化产生的,在煤中以 S_6 、 S_7 和 S_8 形式存在^[10-11]。

煤中的硫酸盐硫主要是石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)和少量的硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)。在我国煤中硫酸盐硫的含量一般都小于 0.1%,被风化或氧化过的含黄铁矿较高的煤中硫酸盐硫的含量可达 0.1%~0.5%。煤中的石膏矿物可以通过洗选除去;硫酸亚铁的水溶性较好,也可采用水洗法除去。

1.2 煤中硫的测定方法

煤在炼焦时,约 60% 的硫进入焦炭,硫的存在使生铁具有热脆性;煤气化时,产生的 SO_2 不仅腐蚀设备,而且易使催化剂中毒,影响操作和产品质量;煤燃烧时,煤中的硫转化为 SO_2 排入大气,腐蚀金属设备和设施,污染环境,造成公害;硫铁矿硫含量高的煤,在堆放时易于氧化和自燃,使煤的灰分增加,热值降低。因此,能够准确可靠地测定煤中的硫含量和形态是研究煤在一切处理过程中的先决条件。

目前,国标有三种方法可用于全硫的测定:重量法、高温燃烧中和法和库仑滴定法。本书采用库仑滴定法测定了煤和焦中的全硫,参照《煤中各种形态硫的测定方法》(GB/T 215—2003),测定了煤中的硫铁矿硫和硫酸盐硫。目前为止,只有测定全硫、硫酸盐硫和硫铁矿硫的国家标准,而无直接测定有机硫含量的国家标准。因此,重点介绍煤中有机硫测定的化学法和仪器分析法。

(1) 化学分析法

用化学分析法测定出煤中黄铁矿硫和硫酸盐硫的含量后,有机硫可以通过差减法得到,计算公式见式(1-1):

$$S_{o,ad} = S_{t,ad} - (S_{s,ad} + S_{p,ad}) \quad (1-1)$$

式中 $S_{o,ad}$ ——空气干燥煤样中有机硫含量;

$S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量,按《煤中全硫的测定方法》(GB/T 214—2007)测定;

$S_{s,ad}$ ——空气干燥煤样中硫酸盐硫含量;

$S_{p,ad}$ ——空气干燥煤样中硫铁矿硫含量。

化学法试验步骤简单,因此在有机硫含量测定上被广泛应用。但该法的缺点是不能得到各种有机硫存在的形态以及各种形态的含量;另外,有机硫是通过差减法间接得到的,难免会由前面测定硫酸盐硫和硫铁矿硫引入误差。

(2) 仪器分析法

随着现代仪器分析技术的快速发展,逐渐出现了一些可以间接或直接测定煤中有机硫的方法,主要有程序升温还原法(TPR)^[12-14]、程序升温氧化法(TPO)^[15-16]、程序升温热解法(TPP)和快速热解法等^[17-19]。这几种方法都是基于有机硫在特定的温度范围内具有特征逸出峰。

Mitchell 等^[14]利用高压 TPR 方法将煤中的有机硫形态划分为噻吩硫和非噻吩硫两种。而 Miura 等^[15]将此法加以改进,根据 SO₂ 的逸出曲线将有机硫分为三种形态:脂肪硫、芳香硫和噻吩硫,并且用这种方法确定煤中的有机硫分布与其他方法的测定结果相近。但是由于有时煤中的几种有机官能团能够在同一温度区间内同时逸出,或者是黄铁矿与一部分有机硫也在分解过程中同时逸出,这些都给有机硫的分析带来了困难。另外利用这些方法在对硫进行分析时,对煤样本身也产生了影响,并使煤样遭到破坏。近代物理技术的发展,为煤样在原位进行检测硫形态方面奠定了基础,如扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)^[20]、电子显微探针(Electron Microprobe, EM)^[21-22]、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)^[23]等仪器被用于测定煤中有机硫的含量。

目前,常用于煤中硫形态及含量的测定的物理方法还包括以下几种:

① X-射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)。XPS 分析技术用于煤中有机硫官能团的测定,最早是由 Kelemen 等^[24]开发。目前,XPS 已经成为最有效的测定煤表面元素的方法之一。各种元素都有它的特征电子结合能,其中硫元素是通过 2p 电子跃迁的结合能来测定硫元素的种类^[25-29]。其基本原理是用电子束轰击煤薄片,使煤中含硫组分的 S 2p 轨道电子产生跃迁,通过测定结合能的大小,区别开不同的有机硫官能团。首先,测定各种含硫模型化合物的 S 2p 信号,并据此来确定不同含硫官能团的结合能。煤中的硫形态的结合能为 162.1~170.8 eV, S 2p 信号峰用 Lorentzian-Gaussian 拟合,将煤中硫元素细分为黄铁矿、硫化物硫、噻吩类硫、亚砷类硫、砷类硫、磺酸盐和无机硫酸盐硫^[30-34]。

② Marinov 等^[16]把煤中的硫形态在 163.3 eV 的信号峰归属于无机硫化物硫和有机硫化物硫、164.1 eV 的峰归属于噻吩类硫、168.4 eV 的峰归属于硫砷类硫、170.4 eV 的峰归属于硫酸盐硫,并考察了这些硫在脱矿物质和水蒸气处理后的变化情况。陈鹏^[35]用 XPS 研究了兖州煤显微组分中有机硫的存在形态,并把 164.1~164.4 eV 的峰归属为噻吩类硫,162.9 eV 处的峰归属属于硫化物硫、硫醚、硫醇或 Ph—S—S—Ph 等二硫苯系物的特征峰,168.8 eV 处的峰归属为硫砷类硫,165.6 eV 处的峰归属为 R—O—S—S—R 等硫氧化物的峰,169.0 eV 以上的峰归属为无机硫存在的特征峰。研究表明:噻吩硫存在于兖州煤各显微组分中,随着密度的增加,含量有所减少;硫醚、硫醇及二硫化物的含量也有类似的趋势。

③ Kozłowski^[30]对 Mequinenza 和 Illinois No. 6 煤进行了 XPS 和化学分析,发现 Illinois No. 6 煤表面的硫和体相中的硫含量基本相同,而 Mequinenza 煤表面的硫含量稍低于体相。经过脱矿物质和还原处理, Illinois No. 6 煤表面的硫含量与体相中的硫含量仍基本相同,而 Mequinenza 煤表面的硫含量仍稍低于体相中的硫含量,而其他几种元素在体相和表面的含量相差不大,因而认为是所采用的试验方法不同所致,这两种煤在体相和表面的结构应该是一致的。Hu 等^[36]用 XPS 研究了煤表面硫碳比与体相的硫碳比对热解硫迁移的影响,发现当煤表面的比值大于体相时,硫迁移率就高。从而可看出用 XPS 测得的煤表面硫含量与化学法测得的煤体相中的硫含量是否相近,与煤种有很大的关系,对于低变质程度的煤,表面硫与体相硫含量越接近。对于一个给定的样品,XPS 能够同时测出样品中所含

的不同元素,像煤中的 C、N、O 和 S 就可同时测出。而通过对一个具体元素的 XPS 谱图进行解析,就可知这种元素的不同存在形态。XPS 虽然可详细地分析出煤中的硫形态,但它是表面分析技术,只能分析 0~5 nm 的表层,因此与实际煤中的硫含量可能有一定的差别。另外,煤中的灰分和黄铁矿的氧化对硫含量的测定也有很大的影响,所以在实际应用中也有一定的限制。因此在本书中,采取 XPS 和化学法结合的方法考察煤中的硫在热解过程中的迁移行为。除 XPS 外,X-射线吸收光谱也能对煤中的有机硫形态进行分析。

④ X-射线吸收光谱。X-射线吸收光谱法的基本原理是:煤中含硫化合物都有其特征的 $1s \rightarrow np$ 光电子跃迁能,通过测定标准化合物的常数,可以将分析得到的 $1s \rightarrow np$ 峰面积转化为质量百分数。根据能量的不同,X-射线吸收光谱又可分为:X-射线吸收近边谱(X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES)和 X-射线吸收精细结构能谱(X-ray absorption fine structure spectroscopy, XAFS)。XANES 测试技术是基于多重散射理论,即吸收原子的内层电子吸收了较小能量的入射光子后,在向外跃迁的过程中会被多次散射。它不仅可以反映吸收原子周围的几何结构,同时也可以反映费米能级附近的电子结构信息。XAFS 测试技术是基于单电子的单次散射理论,即吸收原子的内层电子吸收能量足够大的光子后跃迁到自由态,成为具有一定能量的光电子,在向外传播的过程中被邻近的配位原子所散射,一部分被直接反射回到吸收原子,它们只被散射一次,散射回来的被散射波与出射波具有相同的波长并且相位不同,因此会产生干涉,调制了吸收系数,这种干涉是随着入射 X 光子的能量而变化的,导致 XAFS 震荡^[37]。

⑤ Gorbaty 等^[38]用 XANES 法测定了重油和煤中的有机硫化物硫和噻吩硫存在形态和含量。Huffman 等^[39]运用 XAFS 和最小二乘法对 XANES 峰进行拟合的方法定量分析煤中主要的含硫基团,发现随着煤变质程度的升高,有机硫化物含量降低。无论煤变质程度高低,噻吩硫都是煤中有机硫的主要存在形式。相对于镜质组和惰质组而言,壳质组中有机硫化物的含量较高。黄铁矿硫的分析结果与穆斯堡尔谱一致。Kasrai 等^[40-41]开发了基于硫的 L-边即包含更丰富信息的硫 p-d 电子跃迁 XANES 谱来研究煤中硫形态的方法。XANES 对煤中硫形态及含量的测定要优于 XPS,可以进行样品的全貌分析,但是 L-边谱在高真空下才能获得,所以限制了它的使用,只有两者结合使用才会对煤中硫的形态提供更深入的解析。Olivella 等^[42]利用 PY-GC-MS、XPS 和 XANES 技术对风化褐煤中腐植酸的性质和其中的含硫化合物进行了研究,结果表明:被氧化的含硫官能团,如有机磺酸盐和无机硫酸盐是风化褐煤中的主要硫形态。George 等^[43]利用 XANES 和 XPS 联合分析,发现煤中芳香含硫化合物的含量随煤变质程度的升高而增加。尽管有很多学者曾使用 X-射线吸收光谱来研究煤中有机硫的形态,但他们发现应用这项技术来分析高浓度的硫铁矿时会存在颗粒效应,即硫铁矿颗粒表面的氧化层会削弱其信号,同时颗粒自身存在的自吸收效应也会影响无机硫测定结果的准确性^[39,43]。

综上所述,以上每一种方法在测硫时都有其局限性,只有几种方法联合使用,才能清楚地了解煤在热处理过程中硫形态及含量发生的变化。

1.3 煤中形态硫在热解过程中的迁移

煤的热解是煤焦化、气化、液化和燃烧等过程的第一步,它是煤的清洁利用技术的基础。

煤的热解过程与煤的组成及结构之间的关系非常密切,因此,通常通过研究煤的热解过程来阐明煤的大分子结构。煤的热解机理,产物的性质和分布不仅要受到煤质本身的影响,而且会受到如加热速率的快慢、反应器的传热效果、热解所用的气氛等外界条件的影响。煤的热加工是目前煤炭加工过程中最重要的工艺,炼焦工业是煤炭热加工的典型例子。研究煤的热解所取得的科研成果可以用来指导煤的热加工工艺。对煤中硫的存在形态及其在热转化过程中发生的化学反应和转变规律的详细了解,不仅可以丰富煤热解硫迁移的理论基础,而且可以指导炼焦工业正确选择原料煤,优化工艺条件并提高焦炭质量。

在热解硫迁移过程中,为了实现过程可控,必须要掌握不同的煤种在热解过程中硫逸出的动态特征和规律。在热解过程中,煤中的硫会转化到气、液、固三相中,转化比例及形态与煤种、热解条件等关系密切^[45]。转化到煤气中的硫通常以 H_2S 、 COS 、 SO_2 、 SO_3 、 CS_2 、 CH_3SH 等形式随挥发分一同逸出;焦油中的硫通常以噻吩官能团、缩合芳基硫化物及大分子硫醇的形式存在;残留在焦炭中的硫通常为较稳定的无机硫化物硫、高度缩合的平面噻吩硫以及芳香基硫化物等。硫的赋存化学形态不同,在热解过程中的析出规律也会不同。

1.3.1 黄铁矿硫在热解过程中的迁移

黄铁矿硫的转化在不同的反应条件下有一定的差异。Attar^[5]在惰性气氛下对纯黄铁矿进行热解时发现:



该分解反应在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才具有较快的速率。另外,该分解反应除了受到温度和压力的影响外,还受到元素硫的聚合反应及不稳定物种在 Fe_{1-x}S 中的扩散的影响。Levy 等^[46]利用热重技术、光学显微镜和扫描电镜研究了黄铁矿与水蒸气的反应,结果发现:该反应分两个阶段。第一阶段: $440\sim 560\text{ }^\circ\text{C}$, FeS_2 反应生成 FeS 、 SO_2 、 H_2S 和单质硫等中间产物;第二阶段: $560\sim 760\text{ }^\circ\text{C}$, FeS 进一步与水蒸气反应,生成 H_2S 从固相中逸出,水蒸气的压力对这一阶段的影响较显著。

在 O_2 气氛下,黄铁矿被氧化为硫酸盐硫和金属氧化物,其反应方程式如下:



以上两个反应可以在 $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。温度进一步升高,反应中生成的硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 还会进一步分解生成 Fe_2O_3 和 SO_3 。

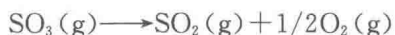
与惰性气氛和水蒸气气氛相比,氢气气氛更有利于黄铁矿中硫的逸出。陈皓侃等^[47]在加氢热解时发现黄铁矿在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,就可以分解生成 H_2S ,反应速率也比较快,硫迁移率有较大幅度的提高,但 FeS 分解完全在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。Attar^[5]进行了煤中黄铁矿和纯黄铁矿的加氢热解对比试验,结果发现:煤中的黄铁矿可以在较低的温度下($250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$)发生还原反应,该温度低于纯黄铁矿与氢气反应时的反应温度。Furfari 等^[48]采用 SEM-EDAX 研究煤中黄铁矿在氢气中的分解反应,与纯黄铁矿在惰性气氛和氢气气氛中的分解相比,认为煤中的黄铁矿更容易被还原。

Maes 等^[49-50]对纯黄铁矿(FeS_2)和 FeS 进行了 TPR-MS 的研究,发现黄铁矿在热解过程中首先转变为 FeS ,并且纯黄铁矿和 FeS 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时,无论是峰温的位置,还是峰的形状,都表现出很大的相似性。闫金定^[51]对纯黄铁矿(FeS_2)和 FeS 也进行了研究。通过 XRD 分

析, FeS 在 He 气氛下, 热解到 850 °C 的分解产物中主要是 Fe_{1-x}S ; 在 H_2 气氛下, 热解到 850 °C 的分解产物是 Fe 和 Fe_{1-x}S 。黄铁矿在 He 气氛和 H_2 气氛下表现出与 FeS 相同的分解结果, 同样在 He 气氛下是 Fe_{1-x}S , 在 H_2 气氛下是 Fe 和 Fe_{1-x}S 。通过以上的分析可以看出, 黄铁矿在热解过程中首先转变成 FeS, 后面的反应与纯 FeS 类似。

1.3.2 硫酸盐硫在热解过程中的迁移

硫酸盐硫在新开采出的煤中的含量很低, 一般在 0.1% 左右, 有些时候甚至可以忽略不计。然而, 在风化煤中硫酸盐硫含量较高。在一些低黄铁矿硫、高有机硫煤中, 在风化过程中, 有机硫可以被氧化形成 CaSO_4 。高硫铁矿含量的煤, 在储存过程中, 硫铁矿可以被氧化生成 FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [52-57]。闫金定 [51] 对一系列无机硫酸盐(硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸钙、硫酸锌)的热解行为进行了研究。在 He 气氛下, 发现负载在煤半焦上的硫酸盐要比纯的硫酸盐分解温度低很多, 这说明煤半焦对无机硫酸盐的分解起到了一定的催化作用。其中硫酸钙是最稳定的, 无论是纯的硫酸钙, 还是与煤半焦一起热解, 在 800 °C 以前都不能分解。其次是硫酸锌, 纯的硫酸锌在 750 °C 才开始分解, 而在煤半焦作用下, 在 350 °C 就能分解。而硫酸亚铁、硫酸铁在煤半焦作用下, 能在 500 °C 分解完全。一般来讲, 硫酸盐在惰性气氛中的分解可用下列反应式来表示:



Me 代表煤中的金属。Mullens 等 [58] 用 APTPR-MS 研究了 ZnSO_4 、 CaSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等硫酸盐模型化合物的热分解特性。研究表明: CaSO_4 是非常稳定的化合物, 在惰性气氛中 CaSO_4 的分解温度为 1 273 K, ZnSO_4 的分解温度为 843 K, 两种含铁硫酸盐的分解温度都在 743 K。在常压程序升温加氢还原过程中, CaSO_4 中只有 6% 的硫被还原成 H_2S , 在还原热解中未检测到 SO_2 气体。 ZnSO_4 的加氢还原过程可用下列反应式来表示:



FeSO_4 加氢还原的效率达到 84%, 还原过程中 H_2S 气体的释放有两个明显的峰: 第一个峰位在 470 °C, 这一温度下 SO_2 的释放强度最大, 此时有少量的 H_2S 气体逸出; 第二个峰位在 750 °C, 在此温度下释放出的峰强度比 470 °C 大。470 °C 下伴随着大量 SO_2 逸出, 而检测到的 H_2S 可以认为是 SO_2 被还原所得到的。这一过程可以用下列反应式来表示:



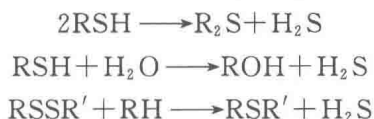
Yani 等 [59] 研究了澳大利亚褐煤中的硫酸盐硫的分解过程, 他们也发现在煤中硫酸盐硫的分解温度要比纯硫酸盐硫的分解温度低。

1.3.3 有机硫在热解过程中的迁移

有机硫的赋存形态与煤变质程度的高低有很大的关系。随着煤变质程度的升高, 煤中热稳定的噻吩类有机硫含量增加。不同形态的有机硫热稳定性的差别会导致热解过程中硫

的释放程度有差异。煤中不稳定的有机硫含量越多,热解过程中硫的释放程度也越大,并且含硫气体的释放温度也较低;反之,如果煤中稳定有机硫所占比例大,热解过程中硫的释放量就小,含硫气体的释放温度也会越高。

在惰性气氛下,脂肪基硫醚将发生热裂解反应,生成的自由基通过内部氢转移变得稳定;一部分脂肪基硫醇发生热裂解反应生成 H_2S 气体,大部分脂肪基硫醇转移到热解焦油中^[60-63]。脂肪基硫醇和二硫醚在高温下发生如下反应:



在惰性气氛下,噻吩硫的热分解在热力学上是不可行的;而芳香基硫醚、硫醇和环硫醚虽然在热力学上可行,但所需要的分解温度也很高。EZZ 等^[64]研究表明:在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 前煤中的有机硫不可能被完全脱除。这些热稳定的有机硫只有少部分在热解后期与释放出的 H_2 反应,并以 H_2S 的形式逸出外,大部分都滞留在热解半焦和焦油中^[65-66]。王之正等^[67]用 FTIR 和 XPS 研究了山西沁能焦煤中硫的存在形态和各形态硫的迁移变化规律,结果发现:煤中的有机硫主要是硫醚、含硫氧化物、二硫化物和噻吩类硫,热解过程中全硫脱除率随热解终温升高而增加,另外在热解过程中,各类有机硫之间存在相互转化。

段玉亲^[68]在常压固定床反应器中研究了 5 种煤样并进行了热解试验,研究了高硫煤热解过程中硫在气相的迁移规律。结果发现 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右气相的逸出峰属于不稳定的有机硫,即脂肪族硫醇、聚硫醚、芳香族硫醚和二硫化物, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的峰属于稳定的有机硫,黄铁矿、二芳基硫醚和噻吩类含硫化合物。常丽萍等^[69]利用气相色谱仪研究了 FeCl_3 的负载对褐煤中有机硫迁移的影响,结果发现机械方法负载的铁主要在煤的表面,可以与煤热解过程中的含硫化合物反应转化成 Fe_{1-x}S ,使得释放到气相中的硫化氢的量减小。另外, FeCl_3 的负载有利于煤热解过程中 COS 的生成。蔡川川^[70]研究了山西高硫炼焦煤中含硫组分的赋存状态,发现高硫炼焦煤中有机硫以噻吩硫为主,进行硝酸洗和微波辐照后,煤中的无机硫全部被脱除,有机硫部分脱除,硫醚类的脱除效果好,噻吩的脱除效果差。选择模型化合物进行介电性质测试,发现含硫的模型化合物和不含硫的模型化合物对微波响应有明显差异。Guo 等^[71]用 TG-MS 和 Py-GC 技术研究了 6 种含硫模型化合物热解过程中硫迁移规律。研究结果表明:硫迁移率由大到小的顺序为十四硫醇、二异丁基硫醚、2-甲基噻吩、苯并噻吩、二苯硫醚、二苯并噻吩。另外,模型化合物热解过程中释放出的 SO_2 的量大于 H_2S 和 COS 的量,这是由于在惰性气氛中内部氢的量远小于内部氧的量,因此,大多数的 SH 自由基都与内部氧结合,并以 SO_2 的形式逸出。

Sugawara 等^[72]研究了 7 种烟煤和次烟煤在自由落下床中的加氢快速热解,热解终温为 $1\,233\text{ K}$,热解速度约为 $6\,000\text{ K/s}$,有机硫的含量降低了 $54\%\sim 92\%$ 。Ibarral 等^[73]研究了 He 气氛下,热解温度为 $350\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,压力为 0.1 MPa ,升温速率为 $7\text{ }^\circ\text{C/min}$,一种西班牙次烟煤热解产物分布及硫形态的迁移。结果发现脂肪硫随温度升高逐渐降低,煤中的黄铁矿在 $500\text{ }^\circ\text{C}$,热解时间为 1 h 时已全部转化为 Fe_{1-x}S 。么秋香等^[74]进行了 CH_4 和 H_2 气氛下高有机硫煤的热解脱硫试验,用 XPS 分析了煤样及其热解半焦表面有机硫的形态特征及含量,发现高温时, CH_4 气氛下热解脱硫率高于 H_2 气氛。另外,在煤焦表面主要是难分解的噻吩硫和亚砷硫。

气氛对有机硫的脱除影响较大,在还原性气氛下,有机硫更容易被脱除^[73-77]。已有的研究表明:在煤的还原热解过程中,首先是含硫有机化合物中的碳硫键断裂生成 $R\cdot$ 和 $RS\cdot$ 自由基,生成的自由基再与氢原子结合形成烃和硫醇,接着硫醇再分解成 H_2S 和烃,从而实现了有机硫的脱除。 $C-S$ 键的断裂过程是还原气氛下热解硫迁移反应的决定步骤。煤中的非噻吩硫占总有机硫的含量的高低,决定了煤中硫的脱除率。在煤的热解过程中存在着硫醇和硫醚向噻吩硫转化的现象^[78-81]。噻吩类硫热稳定性很高,因此一旦噻吩结构形成,就很难再被热解脱除,所以应优化热解硫迁移的工艺条件,使生成噻吩硫的可能性降低。

1.4 影响煤热解过程中硫迁移的因素

影响热解硫迁移效果的因素有很多,除了煤变质程度、硫形态以及矿物质等煤的自身因素外,热解过程中温度、气氛、压力、反应器类型等对煤中的硫迁移也有很大的影响。

1.4.1 煤种特性对硫迁移的影响

1.4.1.1 煤变质程度的影响

煤变质程度的高低将直接影响煤的热解起始温度,热解产物分布,热解反应活性的高低,黏结性和结焦性等。一般来说,随变质程度的增加,热解起始温度逐渐升高,热解反应活性逐渐降低,同时硫的脱除率也降低。这是由于煤中有机硫的含量及形态与煤变质程度关系密切,随着煤变质程度的升高,易分解的脂肪类硫的含量逐渐降低,而难脱除的噻吩类硫的含量逐渐升高^[82-86]。中等变质程度烟煤的黏结性和结焦性最好,而越是年轻或者年老煤种,其黏结性和结焦性越差。由于煤的黏结性和结焦性阻止了含硫气体的逸出,因此对于高黏结性的煤种,由于高温时煤的黏结性和孔结构的塌陷反而使得硫脱除率下降^[87]。而对于年轻煤种,热解时煤气、焦油和热解水产率高。随着这些挥发分的析出,煤中的硫也很容易脱除。对于高变质程度的煤种,由于挥发分含量低,而煤中的有机硫主要是以噻吩硫形式存在,因而硫很难脱除。

1.4.1.2 煤岩显微组成的影响

煤是一种有机岩石,其中的不同显微组分之间差别较大,但同一显微组分的化学性质相对均匀。岩相组成的不同决定了煤种性质的差异,由于显微组分组成比较均匀,因此在研究煤结构及性质的过程中,对显微组分的研究就很必要。前人在显微组分结构和性质方面进行了大量研究。

Morga^[88]用显微红外研究了3种波兰炼焦煤中半丝质组和丝质组在热解过程中的结构变化;Wang等^[89]研究了中国灵武煤及它的显微组分燃烧特性并计算了反应的活化能;Machnikowska等^[90]用漫反射红外研究了煤显微组分的结构;Ward等^[91]用电子探针研究了显微组分的元素组成,并将结果与常规元素分析的结果进行了对比;李军等^[92]研究了神府东胜煤中的显微组分在热化学反应性上的差异;Das^[93]用热重技术研究了俄罗斯炼焦煤中的煤岩富集物的热解特性;Chabalala等^[94]用显微拉曼研究了半丝质组和丝质组碳化过程中微晶结构的变化。前人的研究结果表明镜质组和壳质组的结构十分相似,结构单元通常是环数为5~6个单元的脂芳环、缩聚芳香环;惰质组的结构单元通常是7~8个单元的缩

聚芳环,芳香层片在空间排列也比较规则。惰质组的热稳定性也明显高于镜质组。由于惰质组和镜质组的结构不同,硫的形态在这两种显微组分中的分布也不同。先前的文献^[95-96]的研究结果表明:镜质组在热解过程中的硫迁移率要高于惰质组。镜质组结构中有较多的脂肪支链,在热解过程中这些支链分解形成 $\text{CH}\cdot$, 若与 $\text{H}\cdot$ 结合则形成 CH_4 ; 如果这些 $\text{CH}\cdot$ 在热解过程中与活泼硫结合,则会促进 H_2S 气体的释放^[97]。

显微组分之间是否存在协同作用,这也是科学家们感兴趣的问题。Xie 等^[98]从平朔烟煤中分离出镜质组、惰质组和壳质组,根据原煤的岩相组成,用正交法配制了 9 种混合煤,在固定床反应器中氮气氛围下,热解温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$,制备显微焦,研究了显微组分之间的协同作用,结果表明显微组分之间存在协同作用;Macphee 等^[99]研究了从不同煤中分离出的显微组分在热解中的协同作用,并从结焦率升高的角度出发,证明不同炼焦煤的显微组分之间存在协同作用;Sun 等^[100]用热重技术研究了镜质组和惰质组单独热解及混合后热解,从挥发分释放量的角度证明镜质组和惰质组之间存在协同作用。作者认为,镜质组加热后会软化形成胶质体,抑制了挥发分的逸出;惰质组加热过程中不易熔融,有利于挥发分的逸出,因此,镜质组和惰质组混合后挥发分逸出量增加。然而,对于显微组分中有机硫的含量及热解过程中迁移研究相对较少,原因有如下两个方面:

① 从煤中分离出高纯度的镜质组、惰质组、壳质组困难较大。

② 缺乏简易、精确的直接测定有机硫的方法。除了传统的化学方法,直接用物理法测定煤显微组分有机硫含量的方法有:电子探针法、扫描电镜法、透射电子显微镜法,这些物理方法大多数昂贵且费时。

Brown 等^[33]采用 X 射线吸收近边缘谱(XANES)对 Rasa 煤进行分析,认为该煤样中含有 70% 的噻吩类硫和 30% 的硫醚类硫。Miura 等^[15]的研究表明,煤中有机硫占全硫含量的 30%~50%,主要的赋存形态为硫醚、二硫醚、硫醇和噻吩等。陈鹏^[101]用 XPS 研究了兖州煤的显微组分中有机硫含量的差异及赋存形态。蔺华林等^[102]用 XPS 和 FTIR 等对神东上湾煤及其岩相分离所得惰质组富集物进行了结构表征。Li 等^[103]和 Ward 等^[104-105]研究了变质程度相同的澳大利亚高硫煤和低硫煤在结构上的差异,发现高硫煤中含有较多的脂肪官能团,并认为可能是显微组分中的环上的氧被取代。这些研究结果在一定程度上揭示了煤中有机硫赋存形态的信息,但是难以给出硫化物确切的分子结构。煤中的有机硫通过共价键或氢键嵌入在煤的大分子网状结构中,只有在一定温度下才会释放出来。苛刻条件下得到的产物不能保证一定是从煤大分子骨架上断裂下来的,温和、分级萃取技术能够实现煤中有机族组分分离,可以实现含硫杂原子化合物的分离鉴定。Sinninghe 等^[106]用 GC-MS 对 Rasa 煤的萃取物进行了分析,发现有机硫的种类包括噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩及其烷基取代衍生物。孙林兵等^[107]用温和热解结合分级萃取技术对伊利诺斯 6[#] 煤进行萃取,用 GC-MS 检测出煤中的含硫化合物主要有二甲亚砷、硫醇、苯硫酚、硫醚和噻吩等。

1.4.1.3 煤中内在矿物质的影响

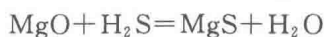
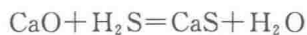
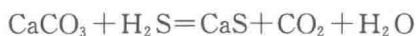
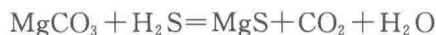
煤中的矿物质根据其来源可分为原生矿物质、次生矿物质和外来矿物质。其中,原生矿物质参与煤的有机分子结构形成,与煤基质紧密地结合在一起,在煤中呈细分散分布,难以用机械方法除去。次生矿物质是由外界混入煤中的矿物质,以多种形态嵌布于煤中。外来矿物质指在采煤过程中混入煤中的顶、底板和夹矸层中的矸石。根据矿物质对硫迁移过程

的影响,又可以分为三种:① 惰性矿物质,主要是石英和金红石;② 有催化活性的矿物质,主要有蒙脱石和高岭石;③ 能够起到固硫作用的矿物质,主要有方解石、石膏和白云石等。其中,②和③两种矿物质对热解硫迁移的影响较大。碱性矿物质与 H_2S 的反应是硫滞留于半焦中的一个主要原因。一般通过脱除矿物质(HCl - HF 、 HNO_3)或者是加入矿物质的方法考察矿物质对煤热解硫迁移的影响。

张国杰等^[108]研究了影响沟底高硫煤加 H_2 热解硫迁移的因素,结果发现当温度高于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,焦中硫的质量分数逐渐增加,这是因为当温度高于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,煤中矿物质与生成的 H_2S 反应,使硫重新固定在焦中。Karaca^[109]研究了矿物质对土耳其褐煤在不同气氛下热解硫迁移的影响,发现当煤样用 HCl 处理后,煤中的黄铁矿脱除率提高,而有机硫的脱除率降低,这说明碳酸盐类对有机硫的脱除有催化作用。这是由于用 HCl 处理时, CaCO_3 、 FeCO_3 、 MgCO_3 和部分亚氯酸盐可以与盐酸反应被脱除,也表明 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对有机硫的热解脱除有催化作用^[110]。当煤样用 HCl - HF 脱矿物质处理后,煤中的黄铁矿和有机硫脱除率都增加。有机硫的脱除率的增加可能是由于脱除了煤中的黏土类矿物质,也有可能可能是由于除去了煤中硅酸盐类矿物质引起的,因为硅酸盐类矿物质能使易脱除的有机硫化物转化为稳定的、不易脱除的噻吩或者是多聚噻吩类化合物。 HCl 脱矿物质和 HCl - HF 联合脱除矿物质后,黄铁矿的脱除率的增加可能是由于脱矿物质后煤的传热和传质效果变好的原因。

管仁贵^[111]对大同煤和义马煤采用 HCl - HF 法脱除矿物质后,进行了热解试验研究。结果发现矿物质对煤中硫在热解产物中的分布有一定的影响,脱除矿物质后,分配到焦油中的硫比例大幅度上升,逸出到气相的比例也有少量上升,半焦中残留的硫比例有较大幅度的下降。闫金定^[51]通过原位负载的方式考察了几种典型的金属离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对苯甲基硫醚热解过程的影响。结果表明: Na^+ 、 K^+ 可使含硫气体的逸出温度升高,但在随后进行的 TPO 测试中,没有发现 SO_2 ,说明在这两种离子的作用下,硫没有向焦中迁移; Ca^{2+} 离子对苯甲基硫醚的热解基本没有影响; Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 使得苯甲基硫醚的初始热解温度降低,这说明这两种离子对有机硫的热解脱除有催化作用; Ni^{2+} 可阻碍含硫气体的逸出,并在随后的 TPO 测试中发现有新的含硫结构生成,这说明 Ni^{2+} 对有机硫的脱除有阻碍作用。

Liu 等^[112]对义马煤进行固定床加压热解脱硫研究,结果发现:煤中的内生矿物质对硫铁矿的分解影响很小。煤热解过程中影响硫逸出的主要原因之一是碱性矿物质与含硫气体反应生成无机硫化物硫。Qi 等^[113]对义马煤和大同煤进行流化床热解硫迁移的研究发现,义马煤在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以后硫迁移率下降,而大同煤在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 以后硫迁移率也下降,下降原因同样归结于碱土金属矿物质的固硫作用^[114]:



Cypres 等^[114]研究发现,碱性矿物质不仅能够与气相中的 H_2S 反应生成金属硫化物滞留在半焦中,而且能够降低硫在焦油中的含量。Wang 等^[115]研究发现,蒙脱石和麦饭石与煤共热解时,煤中全硫和有机硫滞留在焦中的含量明显增加。Khan^[116]在煤热解过程中加