

国家重点基础研究发展计划“973”计划项目资助

煤中含硫组分对微波的化学物理响应与脱除(2012CB214903)出版基金资助

“十三五”江苏省重点出版规划

新峪炼焦煤中 有机硫的赋存及硫醚/硫醇类 有机硫的微波响应研究

马祥梅 著

非外借

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

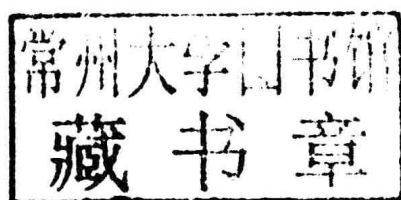
国家重点基础研究发展计划“973”计划项目资助

煤中含硫组分对微波的化学物理响应与脱除(2012CB214903)出版基金资助

“十三五”江苏省重点出版规划

新峪炼焦煤中有机硫的赋存 及硫醚/硫醇类有机硫的微波响应研究

马祥梅 著



中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

新峪炼焦煤中有机硫的赋存及硫醚/硫醇类有机硫的
微波响应研究 / 马祥梅著. —徐州: 中国矿业大学出
版社, 2017. 6

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3153 - 6

I. ①新… II. ①马… III. ①焦煤—有机硫化合物—
研究 IV. ①TQ52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 146664 号

书 名 新峪炼焦煤中有机硫的赋存及硫醚/硫醇类有机硫的微波响应研究
著 者 马祥梅
责任编辑 褚建萍
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)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏淮阴新华印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 7 字数 180 千字
版次印次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷
定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

序

炼焦煤不仅是我国稀缺煤种,而且分布很不均衡,焦煤资源的紧缺已经成为阻碍我国焦化工业发展的主要因素。硫是煤炭中的伴生元素,煤直接燃烧排放的 SO_2 和富集了大量重金属的细微颗粒对人体和其他生物都具有极大的危害性,已成为环境污染最突出的因素。作为炼焦用煤将直接影响炼焦精煤的品质和下游焦炭、合成气以及钢铁产品的产量,增大钢铁的热脆性,降低其机械性能。从资源的可持续发展和环保的角度考虑,有效地抑制煤炭加工利用过程中硫的排放以及实现煤的高效洁净转化利用,对充分利用炼焦煤资源、保护环境以及保障我国煤炭工业稳定发展具有重大意义。

微波能具有环境热损耗低、受热物料无惰性、高效且无环境污染等优点,符合工业连续自动化加热生产的要求,在煤炭领域的研究和应用中得到了广泛关注和重视。微波辐照脱除煤中含硫组分在理论和技术两方面都已经被证实是可行的,具有反应条件温和、易于控制、对煤的有机质破坏程度较小等优点。煤中的有机硫由于成分复杂,难于集中分离而成为研究工作的难点。由于受到研究条件和技术手段等因素的制约,现有的研究多停留在宏观水平,尚未从分子水平上研究及阐明煤中含硫键的特性;对煤中的含硫组分在微波辐照下的响应特征也缺乏相关的研究。

研究煤中硫的分布和硫的存在形式及其含量对其有效脱除有重要意义,该书作者近几年在微波辐照脱除炼焦煤中硫醇/硫醚类有机硫开展了大量基础性研究。利用温和条件下溶剂逐级萃取结合族组分分离的方法系统地分析了山西新峪高硫炼焦煤中含硫组分赋存状态。在认知含硫组分化学结构的基础上,探讨了不同结构硫醚/硫醇类化合物的微波响应规律及影响因素并开展微波脱硫实验。相关研究成果可为开发炼焦煤中有机硫脱除技术提供基本理论依据和实际指导。

安徽理工大学 教授 博士生导师

张明旭

2017年3月

前 言

煤中有机硫成分复杂且难以有效脱除,炼焦煤中含硫组分的大量存在将直接影响焦炭、钢铁等产品的产量和质量。开展稀缺炼焦煤资源提质利用的研究是缓解我国炼焦煤供需矛盾的重要途径。微波脱硫主要是基于微波的穿透性和微观靶向能量作用,以及不同介质具有吸收不同频率微波能的性质达到脱硫目的的一种脱硫方法。用微波辐照的方法不仅能脱硫,还能避免煤的特性变异。

含硫键在外加能量作用下发生断裂是微波脱硫的基础,脱除的关键是深入认知含硫组分在煤有机质中的赋存规律。迄今为止,微波技术在煤炭应用方面的研究大多集中于宏观脱硫率和除水干燥。煤炭燃前微波脱硫的机理尚存在不同的认识,这是此项技术进展缓慢的主要原因之一。还需要进一步探明煤中不同含硫组分与化学结构的断键条件和规律,探寻燃前脱硫的最佳实验条件并建立系统理论,是发展炼焦煤微波脱硫技术的趋势。

本书选取山西新峪炼焦煤作为研究对象,在分析有机硫赋存形式的基础上,筛选和合成了不同结构的硫醚/硫醇类模型化合物开展替代研究;利用矢量网络分析仪测定煤样及相关模型化合物的吸波特性,获知硫醚/硫醇类化合物的微波响应特征;开展微波辐照脱除煤中含硫组分的实验研究。期望本研究能够为微波技术在洁净煤领域节约能耗,有效脱除有机硫提供有益的参考。

由于笔者水平所限,本书粗陋和错误之处在所难免,不足之处,敬请广大读者批评指正。

作 者

2017年3月

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 煤的化学结构和组成	2
1.3 煤中有机硫赋存形式的研究	4
1.4 煤炭的主要脱硫方法	6
1.5 微波的性质及加热原理	7
1.6 微波技术在煤炭脱硫处理中的应用	8
1.7 量子化学计算方法在煤炭脱硫中的应用	11
1.8 主要研究内容及技术路线	11
2 新峪炼焦煤中有机含硫组分赋存形态分析	13
2.1 引言	13
2.2 实验部分	16
2.3 新峪炼焦煤中有机硫赋存形态的研究	18
2.4 新峪炼焦原煤中小分子有机硫赋存结构的研究	22
2.5 新峪炼焦精煤族组分中有机硫赋存形态的研究	25
2.6 本章小结	29
3 硫醚/硫醇类化合物的合成与表征	30
3.1 引言	30
3.2 实验部分	31
3.3 硫醚/硫醇类化合物的合成	31
3.4 硫醚/硫醇类化合物的表征与分析	34
3.5 本章小结	41
4 硫醚/硫醇类化合物微波响应特性的研究	42
4.1 引言	42
4.2 实验部分	44
4.3 新峪炼焦精煤微波响应特性分析	45
4.4 不同含硫量煤样介电性质对比分析	46
4.5 活性炭及其与硫醚混合物的微波响应研究	47
4.6 小分子硫醚/硫醇类化合物的微波响应研究	48

4.7	较大分子含硫化合物微波响应研究·····	55
4.8	本章小结·····	60
5	微波辐照非热效应对硫醚/硫醇类化合物结构的影响·····	61
5.1	引言·····	61
5.2	实验部分·····	64
5.3	测试结果分析·····	65
5.4	模拟计算分析·····	74
5.5	本章小结·····	78
6	微波辐照脱除炼焦煤中有机硫的实验研究·····	79
6.1	引言·····	79
6.2	实验部分·····	80
6.3	微波辐照脱硫·····	81
6.4	本章小结·····	88
7	主要结论与展望·····	89
7.1	结论·····	89
7.2	主要创新点·····	90
7.3	今后的研究方向·····	90
	参考文献·····	92

1 绪 论

1.1 引言

能源与环境保护是国民经济和社会可持续发展的重要保证,我国是世界第一大产煤国,同时也是煤炭最大消耗国。我国的能源状况是富煤、贫油、少气。硫是煤炭中主要伴生元素之一,燃烧时排放出的硫氧化合物,会形成富集大量重金属的细微颗粒,是环境污染最突出的因素之一。在湿度较大的空气中,生成的 SO_2 可被 Mn 或 Fe_2O_3 等催化而转变成比其本身毒性更大的硫酸烟雾^[1],对人和其他生物都具有很大危害性,此外,大气中 SO_2 还是酸雨的主要成分。我国煤炭储量 25% 以上的总含硫量超过 2%,且新开采煤矿中高硫、高灰等劣质煤含量正逐渐增多^[2],烟煤型污染已成为我国大气污染的主要来源,因此,煤炭清洁生产对环境保护的重要性越来越受到各级政府和学术界的高度重视。

煤中硫的赋存形态主要有硫酸盐硫、硫化物硫、单质硫、有机硫等几种,硫的存在对其燃烧、炼焦、气化和储运等都十分有害,也限制了其进一步有效利用和转化。作为炼焦用煤还会直接影响炼焦精煤的品质,间接影响下游焦炭、合成气以及钢铁产品的质量和产量,因此,硫的含量是界定焦炭质量的重要指标之一。炼焦时,煤中无机硫如硫化铁、硫酸盐等可转化为含硫化合物残留在焦炭中;有机硫可转化为气态硫化物,与焦炭反应生成复杂的硫碳复合物而转入焦炭。煤中有 80%~85% 的硫会留存在焦炭中,成为生铁中硫的主要来源(约 78%)^[3]。钢铁中硫的存在不仅可降低其机械性能,还会增大热脆性,一般情况下,焦炭的硫分每增加 0.1%,焦比就会升高 1.5% 左右,导致高炉的生产能力降低 2.0%~2.5%。

我国自 1993 年就成为全球最大的焦炭生产和出口国,2014 年焦炭产量已高达 4.8 亿 t^[4],每年的煤炭消耗中,炼焦耗煤仅次于火力发电的用煤量。虽然我国煤炭资源丰富,但可用于炼焦的煤种贮量仅占煤炭资源总量的 27% 左右,且分布很不均衡^[5]。作为冶炼用的重要煤种,优质的焦煤、肥煤资源更加稀缺,去除高灰、高硫、难分选、不能用于炼焦的部分,不足煤炭资源总量的 6% 和 3%^[6],尤其是低灰低硫黏结性好的焦肥煤更为稀少。各种炼焦煤储量所占比例也极不协调,约有 20% 以上炼焦用煤硫分超过 2%,其中相当一部分虽属炼焦用煤,但因灰分或硫分过高,可选性差,精煤回收率又极低,从经济效益考虑不宜作为炼焦用煤,只能作为一般燃料使用。随着开采深度的延深,精煤硫分呈进一步增高趋势,埋深 600 m 以上炼焦煤仅占其总资源量的 23.3%^[7]。炼焦煤的供需缺口将呈现逐年扩大趋势,从经济成本角度迫使许多焦化企业把目光转向高硫煤,但高硫煤的使用不仅增加高炉的硫负荷,同时迫于环境保护要求,对脱硫技术也提出更高要求,至今高硫炼焦煤由于硫含量较高而得不到有效的利用。因此,有效脱除炼焦煤中硫是充分利用和节约炼焦煤资源的关键。作为重要工业原料,炼焦煤资源的紧缺和价格不断的上涨,已成为阻碍我国焦化工业发展的主要

因素之一,炼焦的能源消耗和环境支撑、发展形势与资源平衡的矛盾日益突出。

煤中的无机硫可借助物理分选方法来脱除,有机硫由于成分复杂、难于集中分离,已成为研究工作的重点和难点。一方面,有机硫是煤分子结构的一部分,以难脱除的杂环及交联结构存在;另一方面,如果采用剧烈反应的方法脱除,会改变其结构和形态。因此,脱除煤中有机硫已成为当务之急,控制硫污染是洁净煤技术的主题^[8]。

目前,洁净煤技术的研究热点聚焦于微波技术,这是由于微波技术是一种很有前途的脱硫方法。从微波本身的选择性、强化性来讲,具有较强的学术价值和产业前景。但现阶段微波技术研究的频率主要集中在 2.45 GHz,其他波段微波对煤炭影响的研究还是空白^[9],但脱硫率不是很高且主要集中于实验条件与脱硫效果的研究,有关煤炭介电性质的研究还不全面。脱硫所用的微波加热装置的规模还比较小,无法获得可工业化的参数,不能可靠评价其技术和经济可行性。另外,不同煤种对应不同的微波频率,需要探寻合适的技术与经济平衡点,寻找适合相关煤种的频段、处理量以及水分、硫分平衡点等。迄今为止,关于煤炭燃前微波脱硫的机理尚存在不同认识^[10],还需要进一步探明煤中不同含硫组分与化学结构的断键条件和规律,煤中有机硫微波辐照脱除理论上也没有大的突破,这是微波脱硫技术进展缓慢的主要原因之一。在认清炼焦煤中含硫组分化学结构的基础上,研究有机硫含硫键断键机理,探寻燃前脱除煤中有机硫的最佳实验条件,建立脱硫的系统理论,是炼焦煤燃前脱硫技术的发展趋势。

基于以上分析,本书拟通过不同溶剂逐级抽提结合族组分分离的方法,分析高硫炼焦煤中有机硫在不同族组分的分布特征,根据硫分的赋存状态,研究化学活性较强的硫醚/硫醇类有机硫对微波的响应规律,探寻各种影响因素;分析微波非热效应对有机硫化物结构性能的影响以及脱硫过程中的影响因素和脱除潜力,期望能够丰富洁净煤技术,为高有机硫炼焦煤实现有效脱硫提供有益的参考。

1.2 煤的化学结构和组成

现代煤化学理论认为煤是组成复杂的混合物,主体有机部分是相似结构单元以桥键连接的立体网状大分子,主体结构单元主要由缩合芳香环组成,外围有烷基侧链和官能团,桥键主要由次甲基、亚甲基和醚键等基团组成,煤中还有一些由非化学键结合的低分子化合物。煤的化学结构复杂、多样且不均一^[11]。人们通过物理化学方法,结合分子力学、量子力学、分子动力学、分子图形学理论等将分子碎片按一定规则进行随机拼凑、组装、优化,运用计算机辅助分子设计出最接近现实情况的化学结构模型。煤的典型化学结构模型^[12]有 Given 模型、Wiser 模型和 Shinn 模型等,如图 1-1 所示。其中 Wiser 模型中有机硫主要由酚、硫酚、芳基醚、酮和含 O、N、S 的杂环结构构成。

不同煤质的煤结构差异很大,低煤化程度的煤中含有较多非芳香结构和含氧基团,具有芳香核比较小、结构无方向性、孔隙率和比表面积大等特点;中等煤化程度的烟煤中含有较少含氧基团和烷基侧链,具有结构单元间的平行定向程度高、芳香环上环状烷基多、分子间交联少、供氧能力强等特点;高煤化程度的煤中含有较多芳香碳与碳的交联,具有近似高度缩合的石墨化结构,表现出物理特性具有各向异性、化学特性具有明显的惰性等特点。

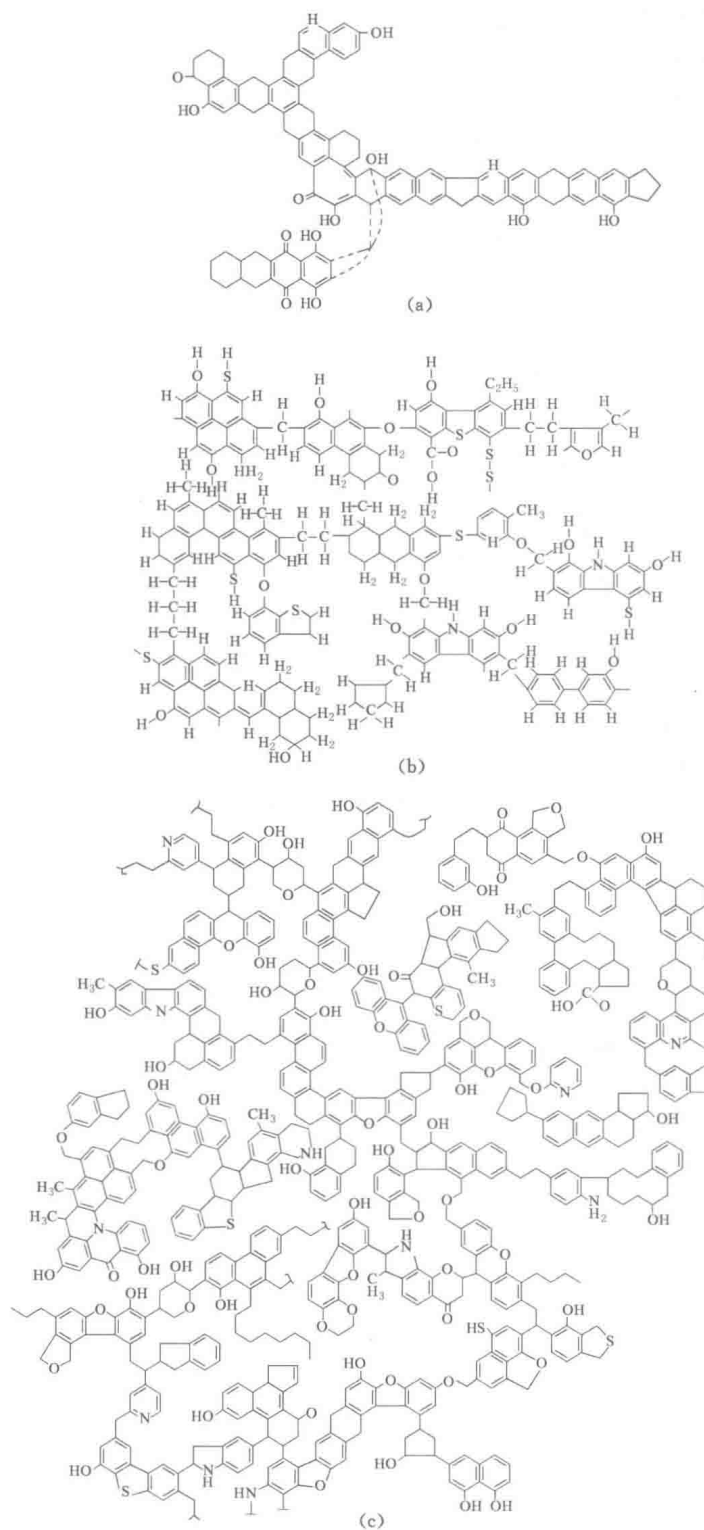


图 1-1 煤的化学结构模型

(a) Given 模型; (b) Wisser 模型; (c) Shinn 模型

国际能源署(International Energy Agency, IEA)认为煤的化学结构与反应特性是煤洁净高效转化过程最重要的理论依据,煤转化过程几乎都伴随着煤的组成与结构变化^[13]。目前,煤化学结构和组成的研究方法主要集中在溶剂萃取、热解和模型化合物的建立等方面,在温和条件下从分子水平对煤进行分离、分析,确定煤的化学结构。溶剂抽提是对煤化学结构和组成研究的一种有效方法,用气相色谱—质谱联用仪(Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS)、核磁共振波谱(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)、傅立叶变换红外光谱(Fourier Translation Infrared spectroscopy, FTIR)等方法对原煤、抽提物及抽余物进行分析研究,深入剖析煤分子的细节结构与外围活性基团,为煤分子模型提供可靠的数据参考,进而建立煤分子结构模型。但是,由于煤本身组成与结构很复杂,很难将其完全分离成单一化合物,利用任何一种单一的分析手段都很难对煤进行定性及定量分析。

集总方法是研究复杂反应体系的一种有效方法,就是利用物理和化学手段将复杂的多组分体系按照一定的化学共性及其动力学性质,分成若干个虚拟的组分,进而研究这些组分的性质,从而得到多组分体系的性质,此方法在重质油研究中已得到普遍采用^[14]。

目前,由于对煤结构认识的局限性,如何准确描述煤结构中主要组分的结构在很大程度上取决于分析手段。虽然煤抽提物的组成与结构也相当复杂,但相对于煤来说要简单与容易得多,因此得到相当多的研究。秦志宏等^[15]在不同溶剂连续抽提的基础上,提出利用化学族组成研究方法对煤进行分子水平研究,并建立了煤的族组分分离方法,这为煤的化学结构和反应性研究提供了一种可行途径。Maloletnev^[16]根据结构相似性将煤按族组分进行分离,将其分成几种组成、性质相近的族组分,在对族组分进行结构鉴定前,先对族组分进行分子水平的分族研究,然后再对各个窄组分进行分析表征。这种方法对煤热解过程的研究已起到很大推动作用,并建立起煤的反应模型。此模型建立在化学族组成基础上,是从分子水平对煤进行认识和研究,预测准确性高且具有一定的普适性,将对煤的研究提高到一个新的水平。

1.3 煤中有机硫赋存形式的研究

煤炭在加工利用时要尽可能脱除其中的硫,硫的脱除是建立在对煤中硫的赋存特征深入了解的基础上,合理解释煤中硫的赋存形态一直是煤化学工作者们关注的焦点之一。大量的研究已证明煤中有机硫的赋存形式和结构,具有多样性和复杂性。其中硫醇类硫占含硫有机化合物的3%~9%,二硫化物类占6%~13%,脂肪类硫化物占28%~37%,噻吩及其他芳香类硫化物占7%~19%,噻吩结构硫是煤中大分子网络相中硫的主要存在形式,约占70%,其余的主要是芳香基硫化物。

煤中的有机硫一般是以碳硫键的形式结合在煤的大分子骨架中,因此,对煤中有机硫的赋存状态可应用微区测试手段进行研究。随着现代分析技术的发展,对有机硫直接精确测定的仪器和计算分析模拟技术被逐步开发,并不断完善。微区分析主要有电子探针、电镜能谱等手段,Olivella等^[17,18]采用电子扫描显微探针检测发现有机硫在煤的空间分布相对较均匀;Nowicki等^[19-22]采用透射电镜与X—射线能谱(Energy Dispersive Spectrometer, EDX)相结合的分析方法证明煤的不同微观结构和不同煤种中有机硫的分布并不均匀。就

不同煤层而言,有机硫在不同显微组分中的含量也是不同的,并且各显微组分内的有机硫存在形态也是有差异的。Tseng 等^[23]采用透射电镜对美国标准煤(Illinois No. 5)进行研究,发现镜质组中有机硫含量显著高于其他显微组分。屈争辉等^[24]应用扫描电镜与 X—射线波谱(Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray, SEM-EDX)技术研究煤中有机硫,发现低有机硫煤($S_{o,d} < 0.5\%$)中惰质组与镜质组的含量相近,惰质组略低于镜质组,孢子体和藻类体中含量远高于镜质组,当有机硫含量大于 0.5% 时,惰质组含量远低于镜质组,孢子体有机硫组分远高于镜质组。雷加锦等^[25]用电子扫描电镜能谱研究贵州和安徽的煤质,结果表明角质体、孢子体和树皮体中有机硫含量高于基质镜质体,而基质镜质体的有机硫含量高于均质镜质体、丝质体和粗粒体。代世峰等^[26]用带能谱和波谱的扫描电镜研究煤中有机硫,发现镜质组中,基质镜质体的有机硫含量最高,结构镜质体最小,均质镜质体居中,半丝质体大于丝质体而小于镜质体。王红冬^[27]用 X—射线光电子能谱(X-ray Photoelectric Spectroscopy, XPS)测试煤中的有机硫,发现有机硫含量由高到低依次是基质镜质体、团块镜质体和均质镜质体。

由此可见,即使同一煤层的不同显微组分中有机硫的含量也存在较大的差异性,镜质组中基质镜质体具有最高的有机硫含量,壳质组的有机硫含量高于其他组分,小孢子体的有机硫含量最高。在低硫煤中,组分间有机硫分化小,在高硫煤特别是高有机硫煤中,有机硫组分间分化大,在丝质体、半丝质体和镜质体中,随着凝胶化程度的增强而增加。此外,各显微组分中有机硫存在形态也是有差异的,壳质组含有大量的硫砜、硫醚类含硫化合物,噻吩类含硫化合物较少,镜质组中硫砜、硫醚类与脂肪族类含硫化合物含量相当,惰质组中噻吩类与硫醚/硫醇类含硫化合物各占有机硫的一半^[28]。

上述各种分析手段对有机硫赋存形式研究起到重要作用,但难以提供煤中有关有机硫分子结构的基本信息。Wang 等^[29]采用 GC/MS 和气相色谱—氢焰检测器/火焰光度检测器(Gas Chromatography-Flame Ionization Detector/Flame Photometric Detector, GC-FID/FPD)等仪器从煤的萃取液中检测出不同种类的有机硫化合物,并分析得到一些基本结构信息。

采用有机溶剂萃取方式研究有机硫赋存形式,经常会遇到萃取时间较长、抽提率低以及溶剂萃取的选择性和煤中有机硫存在的复杂性问题,使得检测结果具有一定的片面性,这在一定程度上制约了该手段的应用。因此,寻找有效分析有机硫化合物的方法引起了人们高度重视。Jorjani 等^[30]采用热解—气相色谱(Thermogravimetry-Gas Chromatography, TG-GC)和常压程序升温还原—质谱法(Atmospheric Pressure Temperature Programmed Reaction-Mass Spectrum, AP-TPR-MS)等可分离的方法分析了煤中有机硫的赋存形式。Castro 等^[31]选用煤的溶剂不溶组分即萃余煤作为反应物,在温和条件下进行加氢热解,再对热解产物进行分析,发现美国标准煤(Illinois No. 6)中有机硫化合物主要包括二甲亚砜、硫醇、苯硫酚、硫醚、噻吩和噻蒎等。

在对煤中有机硫赋存状态的研究中,有些分析仪器虽然能定量分析有机硫含量,但在测量过程中会伴随一些化学反应的发生,这就不能准确判断这些含硫物质是否本来就存在于原煤中。随着 XPS 和 X—射线近边结构(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)等定量分析手段的应用^[32,33],采用它们来定量分析煤中含硫官能团的技术应运而

生。其中 XPS 方法的使用最多,最大的特点是将非破坏性技术应用于煤表面性质的定量测试^[34-36]。李梅等^[37]采用 XPS 研究证实了兖州煤显微组分中有机硫的存在,通过计算机拟合 XPS 的结果进一步证实硫砷、硫醚、噻吩等含硫化合物的存在。

以上各种分析煤中有机硫的手段,不论是非破坏性且无分离的技术(如 XPS、TEM 等),还是破坏性且有分离的技术(如 TG-GC 等),都不能准确提供煤中有机硫的分子结构信息,要揭示煤中有机硫化合物的分子结构必须利用非破坏性且可分离的方法。研究表明,煤中硫的化学形态与含量不同,在热解过程中逸出规律也不同,硫的逸出与煤基体系中基团大分子结构以及硫的赋存形态密切相关^[38-40]。因此,从分子水平上认识煤及其有机硫化合物的组成和结构尤其重要。

1.4 煤炭的主要脱硫方法

煤炭脱硫技术按脱除时间可分为燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫三种形式。燃烧后脱硫又称烟气脱硫技术,是利用脱硫剂吸收烟气中的二氧化硫,形成稳定的含硫化合物。目前,工业化应用的脱硫剂种类很多,有钙基脱硫剂、镁基脱硫剂、钠基脱硫剂、合成氨脱硫剂等多种,其中钙基脱硫剂使用最为普遍。如果按脱硫过程是否加水和脱硫产物的干湿状况,又可分为湿法、干法和半干法三大类^[41,42]。这类脱硫方法的特点是脱硫效果较好,脱硫率高达 90%^[43],不足的是工艺复杂,脱硫剂利用率低,副产品难以处置,一次性投资运行费用较高。

燃烧中脱硫是指在煤炭燃烧过程中脱除硫分的方法,其基本原理是向燃煤炉中添加脱硫剂(石灰石、白云石等),使其与煤燃烧过程中产生的硫氧化物反应,生成硫酸盐和亚硫酸盐而随灰分排出,以防止形成二氧化硫等空气污染物。燃烧中脱硫不足的是容易发生结渣、磨损和堵塞等问题,同时脱硫效率不高,因此目前尚未得到工业化应用。

燃烧前脱硫是指原煤在投入使用前,用物理、化学及微生物等方法,将煤中的含硫物质脱除,被认为是从源头上减少燃煤对大气污染的重要措施。燃烧前脱硫技术优点很多,可减少烟气中硫的含量,减轻对尾部烟道的腐蚀,降低运行和维护费用,成本仅相当于洗涤烟气脱硫的 1/10,还便于有效控制燃煤过程产生的 SO₂ 和粉尘排放,减少灰渣处理量和锅炉的磨损,还可回收部分硫资源,是一种简单而又可行的有效方法。目前,煤的燃前脱硫方法有很多种,按照脱硫的基本原理又可分为物理脱硫法、化学脱硫法和生物脱硫法三类。

物理脱硫法是根据煤中硫与煤质物理性质和化学性质的不同,通过选煤将其与煤质体分离的过程。选煤脱硫的方法主要有重选、浮选、磁选、电选、油团选等。优点是工艺成熟简单,成本低,可脱除 90% 的黄铁矿硫^[44];缺点是只能用于脱除煤中无机硫及少量的有机硫,无机硫的晶体结构、大小及分布还会影响脱硫效果且脱硫率不高。

化学脱硫法是利用外加试剂与含硫物质发生化学反应,将煤中含硫物质转变为不同的形态,再使之分离。化学脱硫法常常需要强酸、强碱、高温、高压等苛刻的反应条件,并将煤破碎,处理费用较高。可以脱除煤中黄铁矿硫和部分有机硫,但在脱除有机硫的过程中会对煤质造成影响,使得脱硫后的煤失去黏结性和膨胀性,从而降低了煤的热值,还会使炼焦煤的结焦性降低,甚至彻底破坏而不能炼焦,使煤的用途受到限制,并且过程能耗大、设备

复杂,因此难以投入工业应用,目前仅限于实验室研究。

生物脱硫法是利用硫氧化细菌对黄铁矿或煤颗粒在矿浆中的选择性吸附,使黄铁矿与煤分离。国外对微生物脱除煤中硫的研究取得了一定进展,但由于脱硫反应时间长,稳定性差,还易形成二次污染,脱硫细菌生长缓慢且对温度要求敏感,较难得到大量菌体,实际操作不易控制,因此,难以实现大规模工业化脱硫,尚未达到实用阶段。

综上所述,各种脱硫方法均有一定的局限性,仅仅采用某种单一的脱硫方法难以实现在温和条件下有效脱除煤中有机硫,因此,研究将不同的脱硫方法结合起来,探索和开发高效、低廉、温和的新一代洁净煤脱硫技术十分必要。

1.5 微波的性质及加热原理

微波是指波长范围在 1 mm~1 m 之间,频率范围在 300 MHz~300 GHz 之间的电磁波,其中 $0.915\text{ GHz} \pm 0.013\text{ GHz}$ 和 $2.45\text{ GHz} \pm 0.05\text{ GHz}$ 是国际微波能协会(International Microwave Power Institute, IMPI)和美国联邦通信委员会(Federal Communications Commission, FCC)指定的可应用于工业、科研和医疗卫生等领域的两个微波频段,简称 ISM(Industrial Scientific Medical)频段^[45]。应用这两种频段不需要许可证和费用,只需要遵守一定的发射功率,不对其他频段造成干扰即可。ISM 频段在各国规定并不统一,其中 2.45 GHz 为各国共同的 ISM 频段,被合法应用于家用微波炉^[46],而大型商用微波炉的加热频率以 0.915 GHz 居多。

微波是以微波光子照射和微波介电加热两种方式作用于物质。微波量子的能量在 $10^{-2} \sim 10^{-5}\text{ eV}$ 之间,远小于化学键的键能(如 C—H 键和 C—C 键的键能分别为 4.51 eV 和 3.82 eV),甚至低于布朗运动所需的能量。因此,微波能不足以直接断裂化学键,根本无法通过自身的能量来引发反应的发生^[47]。微波加热与传统加热在很多有机合成实验中会有不同的反应速率,许多在低温条件下不能进行的化学反应,在相同温度条件下经微波辐照可以进行;在相同温度下常规不能进行的化学反应在微波辐照下却能够发生。微波在化学反应中所产生的这些特殊现象,尤其是其非热效应是学术界争论的焦点之一。

微波由电场和磁场组成,具有电磁波的所有特性,可发生反射、透射、衍射、干涉、偏振,还伴随电磁波进行能量传输。微波对物质的加热过程与介质的介电响应密切相关,常见的介电响应主要有电子极化、原子极化、偶极子极化、界面极化和离子传导等五种形式。微波介电加热主要以偶极子极化与离子传导两种方式进行,这是在微波频率段能量转化最重要的机理,介质在微波场中的加热也大多通过这两种极化方式来实现^[48]。离子传导机理是被加热体系内的各种带电粒子在微波辐照作用下振荡,与相近的微粒发生碰撞而产生热。

偶极极化机理是在微波的交变电场作用下,介质中的微观粒子(极性分子或偶极子)转变成一定取向的极化分子(见图 1-2),为了适应不断变化的电场,介质极化分子取向运动以每秒数十亿次的频率不断变化,分子间不断发生剧烈碰撞、运动和摩擦,使能量以热的形式被消耗,产生介电加热,进而产生大量热,以温度的形式表现出来。由麦克斯韦尔方程出发可推导出微波场对物质热效应的表达式:

$$P = 2\pi f\epsilon''E^2 \quad (1-1)$$

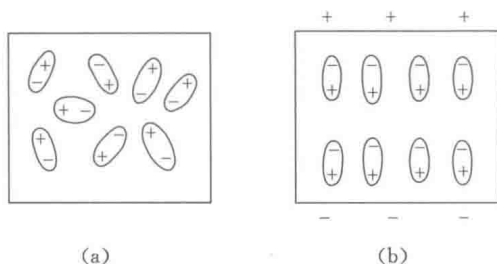


图 1-2 电磁场中粒子的极化

(a) 极化前;(b) 呈一定取向排列的极化分子

式中 P ——吸收功率;
 f ——微波频率;
 ϵ'' ——物质的介电损耗;
 E ——电场强度。

根据微波加热的原理,微波加热具有环境热损耗低、受热物料无惰性、高效,只对吸收微波的物料进行选择无温度梯度加热、无环境污染等优点,符合工业上连续自动化加热生产的要求。微波加热在一定条件下既可加速化学反应的发生,也能抑制化学反应的进行,甚至可以改变反应途径^[49]。物质在微波场中的加热特性取决于物质分子中的束缚电荷对外加电场的响应特性。微波对反应的作用程度,除了与反应类型有关外,还与微波的强度、频率、调制方式及环境条件等有关^[50],但有些应用却很难用微波热效应进行机理解释。微波的非热效应通常是指微波与物体相互作用时产生不可归结于温度升高而引起的效应,是无法用热力学、动力学以及温度变化来解释加热效果,其机理有待进一步验证和分析。

1.6 微波技术在煤炭脱硫处理中的应用

微波辐照技术已经被广泛应用在温和条件下提高化学反应的速率^[51],近年来在煤炭领域的研究和应用得到了广泛关注和重视,如微波加热煤使其高温热解、脱硫和液化等。微波辐照不仅有利于煤样的破碎与分裂,还可增加高灰煤的水煤浆流变性和煤的可磨性^[52,53]。在有效地对细粉煤除湿的同时,不仅没有降低煤的热性质和焦化性质,而且还能部分脱除煤中硫、磷等有害元素^[54]。

热效应支持者认为微波辐照有助于煤炭脱硫,其机理是微波选择性加热极性物质,引起反应体系迅速升温,从而使反应速度有较大幅度提高;非热效应支持者认为微波对极性物质的选择性加热,可降低指前因子和活化能;量子物理学观点认为微波辅助使物质分子吸收能量受到一定程度的激发,产生诸如电子自旋共振和分子转动、振动等微观效应使分子的化学活性增加,有利于反应的发生。

微波脱硫主要是基于微波的穿透性和微观靶向能量作用以及不同介质具有吸收不同频率微波能的物理性质^[55],微波辐照能使煤炭的脱硫率达到 30%~40%,作为化学脱硫的辅助手段,硫的脱除率更是达到了 75%以上^[56]。国内外众多的学者对煤炭微波脱硫技术展开了多种形式的研究,但迄今为止,微波脱硫机理还一直存在争议。

1.6.1 煤炭微波脱硫的研究进展

微波辐照可以脱除煤中无机硫、有机硫,可分为微波辐照直接脱硫、微波辅助化学脱硫及微波辅助微生物脱硫。

1.6.1.1 微波辐照直接脱硫

利用微波具有选择性加热煤中黄铁矿的特性,在此频率范围不仅能脱除无机硫,还能避免煤的特性变异^[57]。1978年Zavitsanos^[58]获得了第一项微波辅助煤炭脱硫专利,即利用微波辐照产生的热效应,原煤经微波照射后,煤中的含硫物质受热分解,释放出 H_2S 和 SO_2 气体,能够脱除约50%的无机硫。1993年Weng和Wang等^[59]采用穆斯鲍尔光谱(Mossbauer Spectra)分析了原煤中黄铁矿硫经微波照射后形态的改变,微波辐照使煤中黄铁矿产生局部高温受热分解,转化成铁磁性磁黄铁矿 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}(0 < x \leq 0.125)$ 和 FeS ,可增强黄铁矿的磁性,有利于普通磁选机通过磁选脱除,从而达到脱除无机硫的目的。微波磁选脱硫方法简单易行且对煤的损害较小,但只适合以含黄铁矿为主的煤种。

1.6.1.2 微波辅助化学脱硫

煤微波辅助化学脱硫的原理是煤和外加试剂在微波电磁场作用下发生化学反应,生成可溶性硫化物,通过洗涤从煤中除去,此法对煤中无机硫和有机硫均具有脱除作用。杨絮^[60]把干燥的原煤或将原煤用 HI 溶液浸渍后,通入氢气并经过微波辐照,使煤中的硫还原成挥发性的 H_2S 气体而达到脱除的目的。此法对硫醇、硫醚和二硫化物的脱除很有效,但对噻吩类特别是二苯并噻吩及其衍生物的脱除效率较低。如果要深度加氢脱硫则需要高温、高压和更高活性的催化剂,这样会使投资成本增加、操作难度提高、催化剂的寿命减短。

萃取脱硫是利用有机溶剂分子与煤中含硫官能团之间的物理、化学作用,将煤中有机硫化物萃取而脱除,此法对萃取溶剂的选择尤为重要。国内外学者从20世纪90年代开始对微波辐照有机溶剂萃取煤炭脱硫进行了研究,从1994年到2008年,文献中报道了61种通过萃取方式脱除的有机硫化物,其中42种含噻吩结构,这可能是由于噻吩特殊的稳定性结构所致。罗道成和郭靖等^[61,62]研究发现,超声波和微波联合四氯乙烯萃取原煤,可以有效脱除煤中的有机硫,但能耗及反应器尺度制约了该方法的大规模应用,同时由于使用了有机溶剂,成本高且易对环境产生副作用。

碱浸渍或酸洗脱硫的原理都是利用煤中的有机质、黄铁矿、水和碱对微波吸收能力的不同,产生极化效应,进行快速或某种程度的选择性加热,造成煤中局部高温,从而削弱煤中硫原子和其他原子之间的化学亲和力,促使煤中硫与浸提剂发生化学反应生成可溶性硫化物,在煤热解前的极短照射时间内,这些脱硫反应已经加速完成。微波辐照可强化酸碱脱硫、热解脱硫等化学脱硫过程。Xu等^[63]把原煤在惰性气氛下经过微波辐照,再用酸洗,97%的无机硫得到脱除。Xia等^[64]将碱液与原煤混合,微波辐照后,再经水洗,大约有97%的黄铁矿硫和部分有机硫得到脱除。Mesroghli和Ozgur^[65,66]等将粉煤用强碱性溶液(KOH 或 NaOH)浸润,再用微波辐照,可除去95%以上的黄铁矿硫和约60%的有机硫,达到比较理想的脱硫效果,而且煤的热值损失不大,但操作复杂,易造成煤的氧化。其中 NaOH 水溶液是比较理想的电解质体系,能够在不破坏煤结构的同时脱除煤中有机硫,还可降低煤的灰

分^[67]。该法主要的反应如下:



盛宇航^[68]等以 NaOH 作为浸提剂,研究不同因素对煤炭微波脱硫效果的影响,结果证明微波辐照能够有效脱除煤中含硫成分,且煤的热值损失不大,是一种有效的脱硫方式。

根据所用氧化剂种类的不同,氧化脱硫法主要有 Mayers 法、过氧化氢—有机酸氧化法、CaCl₂氧化法、次氯酸钠氧化法、铜盐氧化法等。其中过氧化氢是一种无污染的强氧化剂(标准电位在 pH 为 1 和 14 时分别为 1.80 V 和 1.87 V),在酸性溶液中,产生的羟基自由基可将有机硫中的硫氧化为硫酸根,容易脱去传统加氢脱硫法难以脱除的噻吩类含硫化合物^[69]。魏蕊娣^[70]研究了将原煤通过微波照射后,用过氧乙酸进行酸洗的脱硫方法,可增加过氧乙酸的脱硫率,通过傅立叶红外光谱证明原煤中黄铁矿的结构发生了显著变化,而有机质未发生明显结构变化。韩玥^[71]经过研究也认为在微波和超声波联合辐照下有利于提高煤炭的氧化脱硫效果。

1.6.1.3 微波辅助微生物脱硫

微波辅助微生物脱硫是煤炭经微波辐照后,不同的矿物组分由于其介电特性的不同而被不同程度地加热,同时,不同的矿物组分有着不同的热膨胀系数,导致不同矿物组分的界面间产生热应变,进而产生裂隙扩大了反应界面,能够为微生物的氧化浸出创造更为有利的条件,但主要脱除的是煤炭中无机硫^[72,73],且结果的重复性差,很难进行经济效益评价。

1.6.2 煤炭介电特性的研究

微波脱硫是近年来研究增多、发展较快的一种脱硫方法,它不仅有效地脱除煤中的无机硫,对有机硫也有一定脱除作用。该法依据煤中各组分在一定频率的微波场中介电性质的差异,选择性吸收微波能,发生脱硫反应,从宏观上讲,煤质和微波能之间的相互作用可用下式表示:

$$P = 56.62 \times 10^{-12} f E^2 \epsilon'' \quad (1-2)$$

式中 P ——吸收功率;

f ——微波频率;

E ——电场强度;

ϵ'' ——物质的介电损耗。

从上式可以看出,在给定的微波频率和微波场强条件下,煤质吸收功率与其介电损耗 ϵ'' 成正比,常温下,煤的介电常数为 2.0~4.0,煤的介电常数和损耗角正切值的大小主要由水分含量决定。对不同煤化程度煤的介电性质研究发现介电常数有较大差异性,中等变质程度烟煤的介电常数较小,低变质程度褐煤和高变质程度无烟煤的介电常数较大^[74,75],煤的相对介电常数高于除硫铁矿以外的矿物质,黄铁矿的存在会增加煤的介电常数^[76]。在同一测试频率下,无烟煤的介电常数是烟煤的 3 倍以上^[77],不同结构类型烟煤的介电常数在同一频率条件下相差不大^[78],不同矿区同一种不同煤体结构类型煤的介电常数相差很小^[79]。徐龙君等^[80]研究发现白皎无烟煤的介电常数与介质损失角正切值均随碳原子摩尔分数的