

国家重点基础研究发展计划“973”计划项目资助

低品质煤大规模提质利用的基础研究(2012CB214900)项目资助

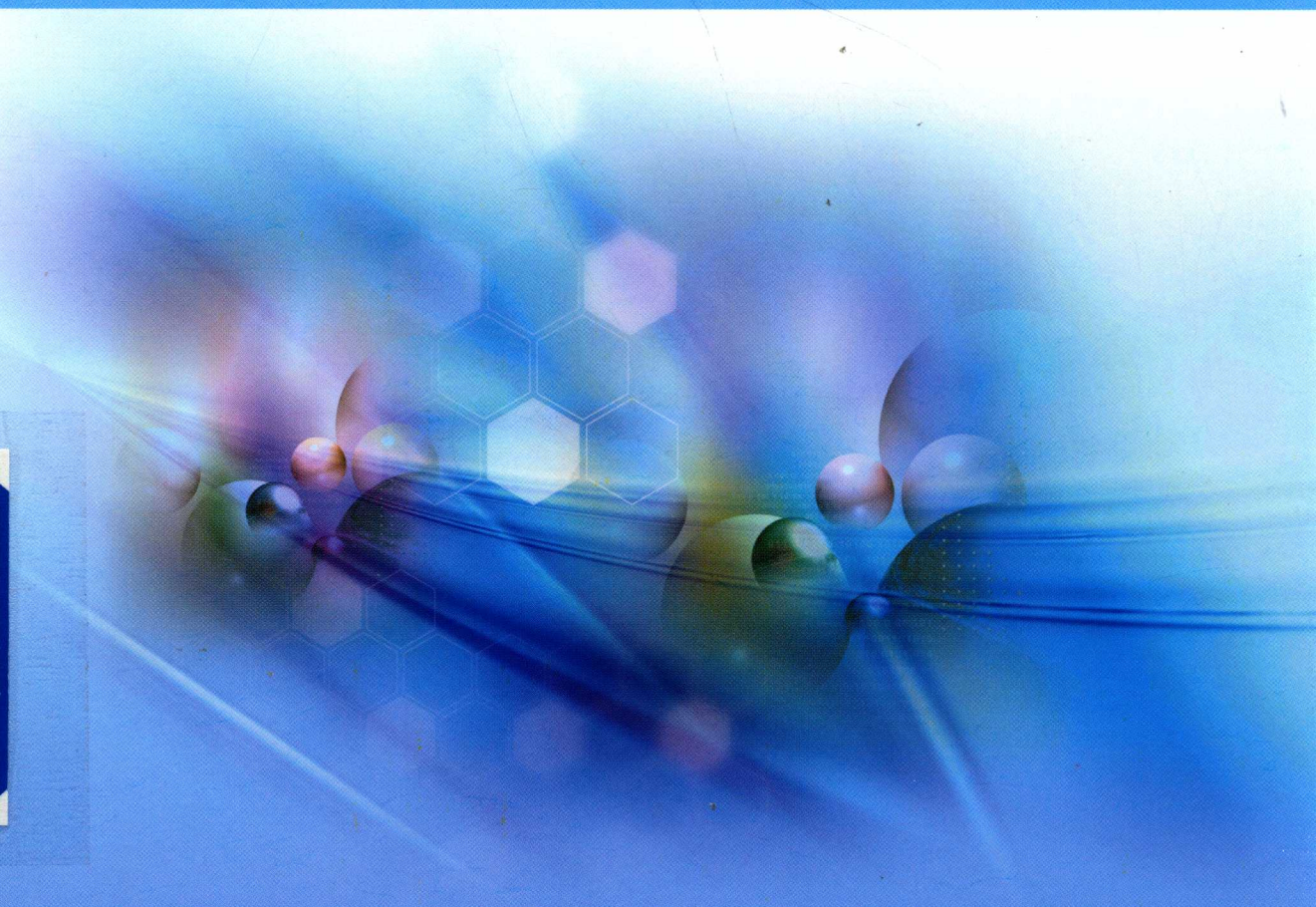
国家自然科学基金青年科学基金项目资助

炼焦煤中噻吩类有机硫对微波的响应规律研究(51404012)项目资助

“十三五”江苏省重点出版规划

炼焦煤中有机硫赋存及噻吩硫 对微波的响应规律

葛 涛 ○ 著



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

低品质煤大规模提质利用的基础研究(2012CB214900)项目资助

国家自然科学基金青年科学基金项目资助

炼焦煤中噻吩类有机硫对微波的响应规律研究(51404012)项目资助

“十三五”江苏省重点出版规划

炼焦煤中有机硫赋存及噻吩硫对 微波的响应规律

葛 涛 著

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

炼焦煤中有机硫赋存及噻吩硫对微波的响应规律/
葛涛著. —徐州: 中国矿业大学出版社, 2017. 6
ISBN 978 - 7 - 5646 - 3156 - 7

I. ①炼… II. ①葛… III. ①焦煤—有机硫化物—
研究②焦煤—噻吩—硫化物—研究 IV. ①TQ52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 146646 号

书 名 炼焦煤中有机硫赋存及噻吩硫对微波的响应规律
著 者 葛 涛
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 8.5 字数 215 千字
版次印次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷
定 价 34.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

序

在煤炭资源中人们最关注的是炼焦煤,因为炼焦煤是冶金、铸造及化工等部门的重要原料,煤的焦化又是煤炭综合利用的重要途径。中国炼焦煤储量占全国查明煤炭资源储量的27%左右,去除高灰、高硫、难分选、不能用于炼焦的部分,优质的焦煤和肥煤属稀缺煤类,分别占查明煤炭资源储量的比例仅为6%和3%。

我国煤炭含硫量普遍偏高,减少煤中硫的危害是煤炭加工利用过程中必须解决的问题。在炼焦时煤中硫分约有60%~70%转入焦炭,而用高硫焦炭炼铁时,会使生铁产生热脆性。一般情况下,焦炭的硫分每增加0.1%,高炉生产能力降低2%~2.5%。在我国,高硫煤中有机硫约占整个硫含量的30%~50%,有的甚至超过70%。随着煤级的增高,稳定性最强的噻吩类化合物越来越富集。

目前,针对煤中有机硫的脱除还没有非常成熟的技术,如何有效脱除炼焦煤中有机硫,尤其是最稳定的噻吩类有机硫是亟待解决的问题。微波场具有独特的加热方式、微波化学催化作用及非热效应,微波辐射具有内外同时加热的特性。用微波辐射的方法不仅能脱硫,还能避免煤的特性变异。如果能够实现煤炭微波脱硫、稀缺煤资源二次开发等关键技术突破,每年可多回收炼焦精煤约3 000万t。

该书作者近年来在煤中噻吩硫对微波的响应规律研究方面做了大量扎实的基础工作,在煤中主要元素的禀赋特征、煤中有机硫的赋存状态、煤中噻吩硫结构的介电特性、量子化学在煤中噻吩硫结构参数中的应用等方面做了大量卓有成效的工作,并有新的发现和新的观点。

本书是作者多年的研究成果,理论与实验相结合,立题新颖,内容丰富,数据准确,论据充分。相信该书的出版对推动微波脱硫技术的进步、降低硫在炼焦煤利用过程中的危害、节约我国稀缺炼焦煤资源等方面具有很好的学术意义和实用价值。

安徽理工大学 教授 博士生导师



2017年3月

前 言

优质的焦煤和肥煤属于稀缺煤种,硫的存在严重制约了炼焦煤的加工和利用。煤中30%以上的硫赋存是难以脱除的有机硫,而噻吩硫是烟煤中有机硫的主要组分,且结构最稳定,噻吩硫的脱除是煤脱硫的难点。微波具有穿透性和选择性加热的特点,且无温度梯度,在脱硫的同时,可以避免煤的特性变异,微波脱硫技术具有良好的应用前景。

本书选择山西高硫炼焦煤,认知煤中有机含硫组分的禀赋特征和微观化学结构,遴选与煤中含硫结构相匹配的系列噻吩类模型化合物,研究煤与模型化合物的介频、介温谱图,掌握煤及含硫组分对微波的吸收转化特征。运用多种现代分析测试手段,结合量子化学理论,研究微波作用下噻吩类模型化合物中含硫分子属性、构象及能量变化,探索微波加快反应速率、改变反应路径机理中是否存在非热效应,解析噻吩类含硫结构对微波的响应规律。为揭示微波脱硫机理、优化脱硫工艺提供理论支持,对推动微波脱硫技术进步、降低硫在炼焦煤利用过程中的危害具有重要意义。

本书是作者多年来在煤炭脱硫领域悉心研究的成果,以作者博士论文主要研究工作和近年来发表的学术论文为主要内容整理而成。主要内容如下:第1章为绪论;第2章为炼焦煤中有机硫赋存特征;第3章炼焦煤结构及含硫大分子结构模型构建;第4章炼焦煤及噻吩硫模型化合物介电性质;第5章炼焦煤及噻吩硫模型化合物对微波的响应;第6章为总结与展望。

本书的研究工作得到了国家重点基础研究发展计划“973”计划项目(2012CB214900)、国家自然科学基金青年科学基金项目(51404012)和安徽省高校省级自然科学研究重点项目(KJ2013A089)的资助,在此一并表示衷心感谢!同时,作者还要衷心感谢导师张明旭教授、闵凡飞教授给予的指导和帮助以及同事、朋友在研究工作中给予的关心与支持!

由于作者水平有限,书中难免有不足之处,恳请各位专家、学者和读者批评指正。

葛 涛

2017年2月

目 录

1	绪论	1
1.1	煤中有机含硫结构研究现状	1
1.2	煤中有机硫脱除研究现状	4
1.3	研究意义及研究内容	11
2	炼焦煤中有机硫赋存特征	13
2.1	试验用煤样的制备及性质	13
2.2	炼焦煤中有机硫结构的 XPS 分析	15
2.3	炼焦煤中含硫结构的 XANES 分析	21
2.4	本章小结	24
3	炼焦煤结构及含硫大分子结构模型构建	25
3.1	炼焦煤的 FTIR 分析	25
3.2	炼焦煤中主要元素的 XPS 分析	38
3.3	炼焦煤的核磁分析	43
3.4	炼焦煤含硫大分子结构模型	46
3.5	噻吩硫模型化合物选择	47
3.6	本章小结	49
4	炼焦煤及噻吩硫模型化合物介电性质	51
4.1	介质微波段介电参数及测试方法	51
4.2	2~18 GHz 频段炼焦煤及噻吩硫模型化合物介电性质	53
4.3	0.1~3.0 GHz 频段炼焦煤及噻吩类模型化合物介电性质	62
4.4	模型化合物介电性质、微波频率、分子极性之间的关系	69
4.5	噻吩硫模型化合物的介温特性	72
4.6	反射系数及穿透深度	75
4.7	本章小结	79
5	炼焦煤及噻吩硫模型化合物对微波的响应	80
5.1	微波作用下炼焦煤中有机硫组分的 XPS 研究	80
5.2	微波作用下噻吩硫模型化合物结构的 Raman 研究	82
5.3	外加电场对煤中有机硫结构性质的影响	90

5.4	本章小结	105
6	总结与展望	106
6.1	总结	106
6.2	本书的主要创新点	107
6.3	展望	107
	参考文献.....	109

1 绪 论

煤炭占中国各种化石燃料资源总储量的 95% 左右。中国是世界上最大的煤炭生产国与消费国,2015 年,中国原煤产量超过 36 亿 t,虽然近两年煤炭消耗量略有下降,但从中长期发展趋势看,我国煤炭需求量仍将保持适度增加。我国煤炭含硫量普遍偏高,减少煤中硫的危害是煤炭加工利用过程中必须解决的问题^[1]。

炼焦煤是冶金、铸造及化工等部门的重要原料^[2],煤的焦化又是煤炭综合利用的重要途径,因此,炼焦煤是最受关注的煤炭资源。中国炼焦煤储量占全国查明煤炭资源储量的 27% 左右,去除高灰、高硫、难分选、不能用于炼焦的部分,优质的焦煤和肥煤属稀缺煤类,分别占查明煤炭资源储量的比例仅为 6% 和 3%^[3]。脱除高硫煤中硫是节约我国稀缺炼焦煤资源、提高炼焦煤综合利用水平的重要手段。

我国高硫煤中,难以脱除的有机硫约占全硫含量的 30%~50%,有的甚至超过 70%^[4]。煤中有机硫主要包括脂肪族、芳香族、噻吩类化合物,稳定性依次增强^[5]。随着煤级的增高,噻吩类化合物越来越富集,烟煤中有机硫以不同芳构化程度的噻吩结构为主^[6]。在炼焦时煤中硫分约有 60%~70% 转入焦炭^[7],焦炭中的硫会使生铁产生热脆性。一般情况下,焦炭的硫分每增加 0.1%,高炉生产能力降低 2%~2.5%。因此,如何有效脱除炼焦煤中有机硫,尤其是稳定的噻吩硫是亟待解决的问题。

1.1 煤中有机含硫结构研究现状

1.1.1 煤中有机硫结构研究方法

煤中硫的赋存状态分为有机硫和无机硫,无机硫包括黄铁矿硫及硫酸盐硫,煤中硫以黄铁矿硫和有机硫为主。煤中是否存在元素硫,目前还有争议。相对于无机硫,煤中有机硫的形态和结构具有多样性和复杂性。至今为止,还没有能够直接精确测定煤中有机硫存在形态的定量方法,近似定量分析煤中结构有机硫的方法主要有三种。

(1) X 射线光电子能谱法(XPS)

X 射线光电子能谱法(XPS)作为近年来出现的最有效的元素分析方法之一,对材料表面化学特性具有高度识别能力^[8],且不会破坏样品的结构,既可用于分析样品中存在的元素,也可直接检测这些元素的存在形式。XPS 能对 H、He 以外的所有元素进行测试,且各元素之间影响很小。在煤的表面结构研究中已被广泛采用,是研究煤中硫、碳、氮、氧等元素存在形态的有效手段^[9-11]。

XPS 光电子发射机理见图 1-1,当一束特定能量的射线辐照样品时,在样品表面发生光电效应,就会产生与被测元素内层电子能级有关的具有特征能量的光电子,对这些光电子的

能量分布进行分析,便得到光电子能谱图^[12]。XPS 测定得到的特征键能的微小位移可以用来确定元素的氧化状态或官能团。

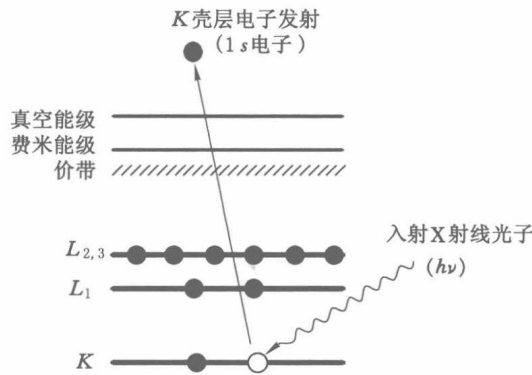


图 1-1 XPS 光电子发射机理

(2) 热解硫光化学法

20 世纪末,一种新的火焰硫光化学检测器(SCD)问世。由于它的高灵敏度、高选择性和大的线性范围,正在逐步取代原来的气相色谱结合火焰光度检测器。SCD 检测是基于硫的分子特征光谱,用于硫的微量测定。煤样在高温条件下,不同形态的硫在加热管中发生裂解,煤中有机硫在还原气氛下,裂解并生成 H_2S ,气态 H_2S 在更高温度下被氧化成中间过渡态 SO ,在真空抽吸下进入有臭氧存在的反应箱,生成激发态 SO_2^* ,激发态 SO_2^* 产生的特征荧光与磷光(300~400 nm)讯号经光电倍增管接收放大,达到定量与定性判定的目的^[13]。

(3) X 射线吸收近边结构分析(XANES)

XANES 是由低能光电子在配位原子做多次散射后,再回到吸收原子与出射波发生干涉形成的,反映吸收边附近约 50 eV 范围内的精细结构及原子几何配置,其特点是强振荡,散射效应(见图 1-2)^[14]。XANES 提供的是小范围内原子簇结构信息,它的测试适用范围广。XANES 已经被成功地应用于地球化学样品中硫形态的表征,如分析土壤^[15]、腐殖质^[16]、水系沉积物^[17]、石油^[18]、煤炭^[19,20]等样品中硫的形态。

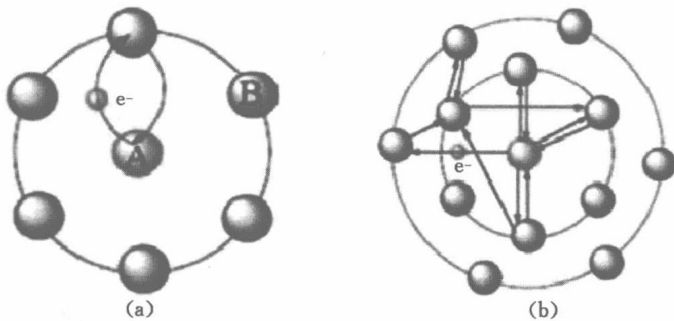


图 1-2 XANES 散射效应

(a) 单散射;(b) 多重散射

1.1.2 煤中有机硫赋存与分布

深入研究煤中有机硫的赋存形式及分布特征,能为脱除煤中的有机硫提供可靠的理论依据和煤成因等方面的信息。程胜高等在研究高硫煤中有机硫赋存状态时提出,高硫煤中有机硫占全硫的 34%~40%,在高硫商品煤中,有机硫占有率占全硫的 48%~50%^[21]。胡军等对中国 26 个省的 290 个煤样中有机硫的质量分数进行了分析,认为煤中有机硫占全硫含量大于 50%时,煤中硫主要是以噻吩硫为主^[22]。高有机硫煤主要分布在湖南、贵州、云南等南方诸省,山西、陕西等地也有一定的储量。罗隽飞等人提出煤中硫含量与煤阶有一定关系,低阶煤中硫含量较低,中高阶煤中硫含量较高,其中气肥煤中硫的平均含量最高,其次为贫煤、肥煤、瘦煤和焦煤,这几种煤中高硫煤的比例均占到 40%以上^[23]。

国内外研究者认为煤中有机硫存在于煤的大分子中,结构特殊,赋存状态主要可分为硫醇或羟基化物、硫醚或硫化物、噻吩类杂环硫化物^[24]。张篷洲等研究了中国 9 种煤中有机硫的存在形态,并根据 Lnidberg 等人所做的模型化合物,获知有机硫在煤中的赋存包括硫醇、硫醚、双硫醚、硫杂环、硫桥和取代基上的硫等^[25]。陈鹏研究兖州煤时发现,稳定组含有大量的硫磺、硫醚类含硫化合物,噻吩型硫次之,镜质组中硫磺、硫醚与脂肪族硫化物含量相当;惰质组中噻吩型硫与硫醚和硫醇型硫各占有有机硫的一半^[26]。Miura K. 等人的研究结果显示煤中的有机硫赋存形式主要有 3 种,分别为硫醇、硫醚和噻吩^[27]。孙成功等人对煤中有机硫的形态结构进行了系统研究,结果表明,煤中有机硫形态在褐煤中主要以脂肪族、芳香族硫化物为主,在烟煤中则主要以不同芳构化程度的噻吩结构为主^[28]。Gryglewicz G. 研究烟煤发现,有机硫以联苯硫化物、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并萘并噻吩以及它们的 C1—C4 烷基取代物为主^[29]。刘桂建等人对淮北低硫煤中有机硫结构的分析中提出,有机硫主要以二苯并噻吩及其甲基取代物,苯并萘并噻吩及其甲基、二甲基取代物为主^[30]。Kirimura K. 则筛选萘并噻吩、苯并噻吩、苣基甲基硫醚以及它们的衍生物作为模型化合物研究煤中有机硫结构^[31]。张明旭等人对山西高硫炼焦煤中有机含硫结构分析结果显示,有机硫主要形态为硫醇(醚)、(亚)磺、噻吩,且不同煤样中每一类有机硫形态含量有变化^[32]。

1.1.3 煤中噻吩硫研究现状

为探索成熟的煤中有机硫脱除技术,多年来,许多学者对煤中有机硫的形成机理、赋存状态、分布特征进行了大量研究。有机硫在煤中的几类存在形式中,以噻吩硫在煤热解中最难脱除^[33,34]。苯并噻吩以及二苯并噻吩等含硫杂环多环芳烃在环境中较难被降解,并且比多环芳烃以及含氮杂环化合物更具有致癌性^[35]。高硫炼焦煤样通过硝酸酸洗和微波辐照处理后,发现有机硫中硫醚硫醇类硫脱除效果最好,亚磺类次之,噻吩类硫脱除效果最差^[36]。从 1994 年至今,文献共报道了 60 余种有机硫化物,其中 40 余种含噻吩结构,这与噻吩结构的稳定性是密切相关的。要完成真正意义上的脱硫,达到煤或石油产品的无硫洁净,必须首先解决温和条件下噻吩系含硫化合物的脱除问题^[37]。

Mieczyslaw K. ^[38]利用 XPS 对 Mequinenza 和 Illinois No. 6 两种煤样的表征结果显示,由于成煤方式不同,硫在 Mequinenza 煤中以硫化物硫为主,在 Illinois No. 6 煤中以噻吩类为主。李凡、邢孟文对原煤中噻吩硫的抽提进行了研究,发现原煤中可抽提噻吩硫的量随着

碳含量的增加呈现逐渐减低的趋势;随着挥发分产率和 O/C 物质的量比的升高,煤中可抽提噻吩硫的含量增加;煤中可抽提噻吩硫总量不取决于煤中全硫含量,只与煤变质程度有关^[39]。Li W. W. 等人研究高硫煤时发现随着煤中碳含量的增加,芳香族硫含量增加而脂肪族硫含量减少,表明噻吩硫和硫醇类有机硫的丰度可能与煤级有关^[40]。

正丙醇通过萃取,不仅可以有效地脱除低沸点的硫醇和硫醚有机物,还可以脱除较难处理的噻唑和噻吩。其机理可能是在正丙醇溶液的作用下,有机硫中的一个苯环发生断裂,或发生羟基化,或噻吩环中硫原子被氧化,生成水溶性噻吩衍生物;利用正丙醇的醇羟基键能够破坏煤样中有机硫结构,从而达到脱硫的目的^[41,42]。Xie K. C. 等人采用密度泛函理论研究了煤热解过程中噻吩环结构转化为链状结构的能量路径^[43]。Ling L. X. 等人利用量子化学对煤中噻吩型有机硫的热解过程进行计算和模拟,认为噻吩中的 C—S 键是体系中的弱键,在热解时会优先发生断裂,是热解的引发键,增加热解过程中氢自由基的含量,有利于噻吩硫以 H₂S 的形式逸出,提高噻吩硫的脱除率^[44]。

噻吩硫是煤中最稳定且含量占 40% 以上的主要有机硫成分,在不破坏炼焦煤性质的情况下有效脱除噻吩硫,对煤进行最低程度的温和转化,目前还没有成熟的技术和成果。

1.2 煤中有机硫脱除研究现状

1.2.1 煤中有机硫脱除方法与技术

煤炭脱硫技术根据煤的利用过程大致可分为三类:燃前脱硫、燃中脱硫及燃后脱硫。燃中脱硫及燃后脱硫属于被动控制方法,燃前脱硫属于主动控制方法。从科学合理利用资源考虑,应当在煤炭燃烧前尽可能脱除其硫分,避免给燃烧和炼焦等后续环节造成恶劣影响,燃前脱硫通常分为物理、化学及微生物法三大类。

(1) 物理法

物理脱硫法是依据煤颗粒与含硫化合物的密度、磁性、导电性、悬浮性差异除去煤中无机硫的方法,目前已有成熟工艺和设备。物理法工艺简单,投资少,操作成本低,不会改变煤的化学结构和性质,但只能脱除煤中无机硫,不能脱除煤中有机硫。物理法包括常用的重介质法、跳汰法、浮选法及不断成熟中的高梯度强磁分离煤脱硫技术^[45]、静电选煤脱硫法、选择性絮凝脱硫法等。

(2) 化学法

煤的化学脱硫方法主要是利用化学试剂,通过一系列化学反应将煤中的硫转化为易抽取的硫化物,从煤中分离出来以实现脱硫目的。根据所用化学试剂种类和反应的原理不同,化学脱硫法可分为:碱处理法、氧化法、溶剂法、热解法、微波处理法、电化学脱硫法。

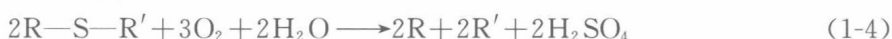
碱法脱硫是用碱液作浸出剂,将煤中硫铁矿和有机硫转化成硫化物和亚硫酸盐的形式,从而使其从煤中有效地分离出去,可分为 MCL 法、F-L 法、微波加热 MCL 法、稀碱溶液浸提脱硫法^[46]。MCL 法能够脱除煤中无机硫和有机硫,脱硫率可达 80%~90%,但对煤质影响很大。F-L 法操作步骤简单,能耗少,成本低,且脱硫效果比 MCL 法好。微波加热 MCL 法具有快速、选择性加工的优点,可在短时间内脱除煤中大部分硫,但碱用量太大,一般碱煤

比大于 5。稀碱溶液浸提脱硫法对无机硫的脱硫率一般达 70%~90%，但脱硫后会对煤的质量产生不利影响，使煤脱硫后完全失去黏结性和膨胀性。

氧化法是利用氧化剂与煤在高温高压条件下发生反应，将煤中硫转化为可溶于酸或水的物质^[47]。所用氧化剂通常有高锰酸钾、氯气及双氧水等。具体有四种方法，即 LOL (ledgement oxygen leaching) 法、催化氧化脱硫法、PTC (pittsburgh technology center) 法和 Ames 法。这四种方法的原理大致相同，无机硫脱除反应方程式如下：



有机硫被氧化的方程式为：



溶剂法是在惰性气体氛围中，将煤和有机溶剂按照一定的比例混合，进行加热、加压处理，利用相似相溶原理，将煤中的硫抽提出来。常用的溶剂萃取脱硫法有熔融碱法 (MCL)、有机溶剂抽提法^[48]和超临界流体萃取法^[49]。熔融碱法是基于苛性碱在熔融状态下与煤中含硫官能团发生反应，使其转变成可溶的盐进入熔碱中，经水洗和酸洗后，得到低硫、低灰的洁净煤。有机溶剂抽提法中比较成熟的是全氯乙烯脱硫工艺，它是利用全氯乙烯萃取煤中的有机硫，而硫铁矿和其他矿物质则利用重力浮沉除去。超临界流体萃取法是近年出现的新方法，在给定的溶剂中，各种有机化合物的溶解度随温度和压力的变化而变化，这种差异可在超临界状态下选择性地脱除某些含硫的有机化合物，达到脱除煤中有机硫的目的。

热解脱硫法指煤在惰性、还原性和氧化性三种气氛中，以不同的加速度或者最终温度，将煤进行热处理，使煤中不同形态的硫发生不同的动力学反应，在气、液、固三相产物中以不同形态和含量进行分配，从而达到脱硫目的的方法，其中，氧化性气氛下效果最突出^[50,51]。有机硫中脂肪硫醇、硫醚和连在芳香环上的二硫醚较容易热解脱除，一般在 500℃ 以下即可分解。与苯环相连的芳香类硫较难脱除，在热力学上，芳香硫醚、硫醇、环硫醚在高温下分解是可行的，但所需温度很高，而惰性气氛下噻吩类硫的分解是不可实现的。这些难分解的有机硫除了与热解后期生成的氢气发生少量反应以硫化氢的形式脱除外，大部分残留在热解半焦和焦油中。

煤作为一种非同质混合物，其中硫化物的复介电常数虚部一般大于煤的复介电常数虚部，因而当硫化物被加热到反应温度时，煤质并没有明显发热，从而能够脱除煤中硫化物，这是微波脱硫的机理。微波脱硫分为微波直接脱硫、微波预处理磁选脱硫、微波化学脱硫等技术。其中，微波化学脱硫又包括酸洗处理、碱处理、氧化处理、萃取处理等方法。微波直接辐射可脱除煤中 30%~40% 的无机硫和低于 10% 的有机硫；微波预处理磁选脱硫与生物脱硫相结合，可通过激励煤中黄铁矿向磁黄铁矿转化及改进生物浸出动力学来提高脱硫效果；微波化学脱硫可脱除全部的无机硫和大部分有机硫，脱硫率在 75% 以上^[52]。使用微波技术脱硫具有以下优点：微波加热为穿透性加热，加热速度快^[53]；选择性加热，只对吸收微波的物料（介质体）有加热效应，且能透入物料内部深层，无温度梯度^[54]；环境热损耗低，高效节能，无污染，加热过程操作简便，适宜自动控制，环境温度低^[55]。

电化学脱硫是借助煤在电解槽阳极发生的电化学反应，将煤中硫氧化成可溶性的硫化

物,从而达到净化煤的目的。电化学法脱硫属于预脱硫技术,具有以下优点:从源头上杜绝硫进入大气,避免了含硫烟气处理;不产生废水废渣,避免二次污染;工艺流程简单,便于操作;成本低廉,同时联产氢气^[56]。从目前国内外煤炭电化学脱硫的技术发展状况看,该技术尚处于试验开发阶段,或仅用于小规模的精煤生产中。

(3) 微生物法

在常压、低于 100 °C 的温和条件下,利用微生物代谢过程中的氧化—还原反应脱除煤中硫的方法叫做煤的微生物脱硫法,煤的微生物脱硫效果取决于微生物对其生长环境中的硫或含硫化合物的代谢能力^[57]。微生物脱硫的原理是利用微生物酶切断煤中有机含硫结构碳硫键,生成的含硫化合物与煤可以进行有效分离。利用微生物脱除煤中硫主要有三种工艺,包括微生物浸出脱硫^[58]、表面处理浮选脱硫^[59]和微生物—絮凝法脱硫^[60]。与物理法、化学法相比,微生物法具有反应条件温和、不产生二次污染、可与现有的物理选煤过程相结合、煤基本无损耗、对煤本身性质不破坏等优点^[61,62]。但也存在一些不足:细菌生长慢、生长繁殖时间长、菌量低;现有菌种单一;微生物脱除有机硫的机理尚不清楚,脱除效果不稳定;大块煤中微生物脱硫还没有实现;微生物对煤物化性质有影响等,尚未实现微生物脱硫的大规模应用。

综合分析煤中硫的各种脱除方法,可见,物理法不能脱除有机硫。碱处理法、氧化法均能取得较好的脱硫效果,但反应条件较为苛刻,反应环境和化学试剂对煤质均有较大的破坏,不适于炼焦煤中有机硫的脱除。溶剂萃取脱硫对煤中有机质的破坏程度相对较轻,但操作条件要求较高,需要在高温高压下进行,大规模生产较为困难。热解对煤中有机硫的脱除效果不明显。电化学脱硫虽然对煤中硫具有特殊的处理能力,但目前仍处在工业化的前期研究阶段^[63]。微生物脱硫也是处于试验和半工业化阶段,尚没有大规模应用。微波以其独特的选择性、穿透性加热方式,在最大程度保护煤质特性的同时,取得了较理想的脱除有机硫的效果,随着微波脱硫设备的研发和改进,微波脱硫在煤炭脱硫方面具有巨大的应用潜力和广阔的市场前景。

1.2.2 煤中有机硫对微波的响应与脱除

微波加热技术是一种新型的材料合成技术,与传统加热方式相比,微波辐照所产生的高效率的热效应加剧了分子的运动,加快了分子的碰撞频率,对大多数化学反应有促进作用,通常表现为加快反应速率以及提高产率^[64,65]。近年来,微波应用范围已扩展至工业、农业、医学、家电等领域,同时也逐步进入煤炭行业^[66-70]。Adam D. 指出:微波加热已经渗透到许多不同的化学研究领域,并且将在未来为化学家研究化学反应带来革命性的变化^[71]。

1978 年,Zavitsanos 和 Bleiler 获得了第一项微波脱硫的专利^[72];Kirkbride 在微波脱硫的反应体系中同时引入 H_2 参与反应,最终产生的气体为未反应的 H_2 、 H_2S 、 NH_3 和水蒸气,从而达到脱硫的目的^[73]。Zavitsanos 将碱与原煤混合后再进行微波辐射脱硫,研究表明,当煤的粒径在 75~150 μm 时,微波照射后经水洗,大约有 97% 的黄铁矿硫和有机硫被脱除^[74]。Hayashi 发现,当煤和熔融的 KOH、NaOH 混合后经微波辐射,煤中硫的脱除速度显著提高^[75]。Rowson 和 Rice 将煤粉用强碱溶液浸润后,再在惰性气体中用微波辐照脱硫,大多数煤经两次照射后即可脱去 70% 以上的硫^[76]。Ferrando 将原煤先用 HI 溶液浸

渍,通入 H_2 后用微波照射,发现微波强化脱硫速度更快,同时还避免了原煤因局部过热造成的损失^[77]。

2000 年以后,国内外对微波脱硫尤其是脱除煤中有机硫的研究不断取得新进展,从微波与其他辅助手段的联合应用、微波辐照前后煤中含硫结构变化、微波因素对脱硫效果的影响、煤样的结构与性质等几个方面探索提高微波脱硫率的试验方法和条件。

Jorjani E., Chehreh S. C. 等在微波辐射的条件下利用过氧乙酸浸泡的方法使有机硫的脱除率达到了 40%,通过对数据参数进行多元回归,得到了预测微波联合过氧乙酸脱硫效果的模型,并进行了微波处理制取超洁净煤的方法^[78,79]。在生物浸矿中,用微波做外加辐射源,矿物选用硫化矿,微波在提升生物浸矿效果的同时,还使硫化矿中的硫含量下降^[80]。Waanders F. B. 等将硫质量分数为 3.6% 的南非煤样与 NaOH 混合,在 650 W 的微波下照射 10 min 后,硫含量有将近 40% 的降低^[81]。陶秀祥等人认为碱性助剂只有在熔融的条件下才有较好的脱硫效果,有机助剂中,四氢萘和四氯乙烯有一定的脱硫效果^[82]。

吉登高、许宁等人对微波脱硫前后煤质特性、化学机构进行了研究,结果显示,微波脱硫后,煤中的绿泥石、白铁矿等矿物晶体消失,转变成为金刚砂、磁铁矿等矿物晶体^[83],含硫基团中噻吩类硫和巯基类硫含量降低,亚硫酰基类硫和硫酸盐类含量增加,煤中含硫基团向硫的氧化态转化^[84],微波在脱除硫分的同时对煤炭本身的性质无显著影响^[85]。

程刚、王向东等研究了煤粉粒径、煤浆浓度、初始 pH 值、微波辐照时间、脱硫周期等因素对微波预处理和微生物联合脱硫效果的影响,结果表明微波技术应用于微生物法煤炭脱硫可以大大缩短微生物脱硫周期^[86]。谢克昌、米杰、魏蕊娣用微波联合超声波对山西煤、云南煤、北京煤、兖州煤考察了氧化剂配比、微波辐照时间、超声波联合微波等条件对煤中有机硫脱除效果的影响,发现微波是脱除煤中硫的一种有效方法,且不同氧化剂配比有不同的脱有机硫效果,随着微波辐照时间的延长,有机硫脱除率增加,按照先超声波后微波的顺序有机硫的脱除效果更好^[87]。

罗道成、陶秀祥、李志峰、李洪彪等人在加入 NaOH 浸提剂的条件下,采用单因素法,从微波辐照时间、功率、煤炭粒度、浸提剂浓度和液固比等方面,考察了不同因素对煤炭微波脱硫效果的影响,并优化出各因素最佳的取值范围^[88-90]。程钰间基于在较低输入功率下有效开展煤炭微波脱硫试验的要求,优化设计了一种包括宽带微波源、宽带微波传输系统和频率可重构反应腔的微波脱硫装置^[91]。

Li X. C., Nie B. S. 等在不同频率处研究温度对阳泉煤介电性质的影响,发现煤样复介电常数也随温度升高而降低^[92]。张明旭等人为获取高硫煤在不同条件下的电磁特性,测定了山西高硫炼焦煤及有机含硫模型化合物的复介电常数,并考察了密度、粒度、矿物质等因素对复介电常数的影响规律^[93,94]。Peng Z., Huang J. Y. 在氩气保护的热解过程中,采用 915 MHz 和 2 450 MHz 频率对西弗吉尼亚煤样复介电常数进行测定,研究表明在 500 °C 以下,复介电常数保持常数,随着温度升高,介电损失增大,热解过程有助于煤炭吸收微波能量^[95]。Fan Y. 等人通过建模仿真研究电磁波在煤中的传播及衰减特性,建立二维和三维的随机任意模型,模拟计算电磁波在煤中的传播常数和传输系数^[96]。

1.2.3 微波的热效应和非热效应

微波辅助化学反应快速高效、绿色环保是不争的事实^[97-100],但是微波促进反应的机理

究竟是热效应还是非热效应一直存在争议,争议的焦点是非热效应是否存在^[101,102]。

所谓微波热效应是指被介质吸收微波能并将其转化为热能的现象,表现为微波能在材料中的总损耗。非热效应是指当介质经微波辐射后,产生的不归属于温度变化的系统响应^[103]。微波的热效应已经毋庸置疑,而非热效应问题越来越引起人们的关注。热效应和非热效应针对不同的反应体系如生物体系和化学反应体系有着不同的含义^[104]。对化学反应体系而言,微波的热效应是指通过选择性加热极性物质,引起反应体系迅速升温形成宏观或微观上的热点,从而加速了反应。非热效应提出微波场对极性分子有定向排列作用,稳定了极性反应过渡态,降低了活化能,促使反应速度加快^[105]。

Loupy 等人利用同步升温法,通过三苯基膦和氯苄在无溶剂条件下合成离子溶液 $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ 的试验提出微波非热效应的确存在^[106]。Kappe 等人对上述试验提出了疑问,认为该试验的测温系统不够准确,并通过同步升温对比试验做出了不能确定存在或不存在非热效应的结论^[107-109]。Stuerga 等学者也反对微波非热效应的存在,认为微波光子能量不足以破坏任何化学键,因为只有在大约 10^{-7} V/m 的电场强度作用下才能够改变化学反应的平衡,而在室温下,对分子产生明显的取向作用大约需要 10^{-5} V/m 的强电场才能实现,因此微波不可能引起作用物质的自组织化行为^[110,111]。支持 Kappe 和 Stuerga 观点的学者通过大量的科学试验,经过与传统加热仔细对比研究,也认为没有微波非热效应存在^[112-114]。而黄卡玛等人提出虽然微波光子能量很低,但它作用的对象并不是一个已经完全生成的化学键,而是一个旧键断裂、新键生成的过程。在这个过程中,有些化学键被大大削弱,它们很容易随着振动的加剧而断裂,因此,微波光子有可能会对它产生作用^[104]。

近十几年来,随着微波在化学化工、生物、医学、材料等研究领域的广泛应用,纯粹利用微波热效应无法解释的现象越来越多,关于热效应和非热效应关系的研究越来越深入。左春英等人在研究微波与生物体相互作用时,明确提出热效应和非热效应同时存在,且非热效应是主要作用^[115]。唐伟强等人在探讨硫化胶微波脱硫机理时,发现硫化胶温度较低时,交联网络遭到的破坏主要来自微波的非热效应作用^[116]。翟华峰在研究微波非热效应诱发的陶瓷材料中物质各向异性扩散时认为,这种扩散的各向异性是由入射波的方向性电场在微波加热过程中叠加在示踪离子的化学势上导致的。通过微波交变电磁场的共振耦合作用,使带电微粒的迁移加快,并具有一定的方向性^[117]。杨晓庆在不同微波功率下对多种电解质水溶液中的反射系数进行了测量,结果显示溶液中的反射系数与微波功率有关,并且此变化大小与电导率存在一定关系。排除热效应导致此现象发生的可能,微波作用电解质溶液中的确存在非热效应^[118]。包肖婧等人在进行大麻脱胶过程中发现,微波辐照法比水浴加热脱胶效果好,说明微波辐照除了与水浴加热相同的热效应外,还存在着非热效应,且非热效应的存在有利于提高大麻的脱胶效果,非热效应与加热时间和加热温度有关^[119]。Branhardt E. K.、赵晶等人发现很多在低温条件下不能发生的化学反应,在相同温度条件,微波辅助却可以进行,例如在微波低温加热还原含碳铬铁矿粉体过程中,验证了微波非热效应具有明显的表现^[120,121]。刘金鑫等人在研究微波场中冶金固体废弃物脱硫脱硝效果时,应用莫尔斯振子模型和拉曼谱峰图,从理论计算方面得到了微波作用使样品的莫尔斯势能降低幅度更大的结论,证明了经微波非热效应的存在^[122]。

微波在促进有机合成反应中发现了许多微波诱导选择性反应及热力学上不可能发生的

反应,同样无法用热效应加以解释。夏之宁、梁荣辉在微波辅助下合成二苯并二氮杂卓类化合物的研究中,发现微波不仅明显存在提高反应速率和产率的热效应,还存在抑制化学反应的效应,并就此提出这很有可能是微波“非热效应”的另一种表现形式^[123]。张召等人在利用微波辅助合成菲并咪唑衍生物的研究中,通过对比试验,验证了微波的非热效应在促进合成反应方面的作用^[124]。谷晓昱在微波固化环氧树脂的研究中发现,微波辐射可以降低反应活化能,且降低的程度与它们在传统条件下反应的活化能成正比^[125]。F. Ono 在解释微波促进化学反应机理时提出了与谷晓昱相似的观点,认为微波可以同时降低反应的活化能和指前因子,而且对活化能的降低作用大于指前因子,从而导致了反应速率的提高^[126]。B. Adnadevic 等人在富勒醇合成反应, J. Jovanovic 等人在甲基丙烯酸甲酯的聚合反应中都证明了 F. Ono 的观点^[127]。

通过以上分析,可见微波改变化学反应进程的机理是复杂的,非热效应使微波化学更具特色,但是合理设计试验方案,精确测量和控制温度,特别是微波作用下温度空间分布的精细测量是解决非热效应是否存在争议的必要手段和有力证据,微波与化学反应的相互作用,特别是电磁场与非平衡系统的相互作用需要深入研究。

1.2.4 煤结构与反应性的量子化学研究

1927 年,Heitler 和 Londo 用量子力学原理研究氢分子的结构,量子化学由此诞生并发展为一门独立的学科^[128]。量子化学作为理论化学的一个分支学科,是应用物理学和量子力学的原理和方法在分子和电子水平,研究化学体系结构和化学反应性能的一门基础科学^[129]。煤化学和煤结构问题的本质,从静态看主要是结构与性能的关系;从动态看主要是分子间的相互作用和反应。把量子化学计算方法应用于煤分子结构的研究,可以对煤结构与反应性的认知深入到微观水平,拓展了煤结构的理论,逐渐形成了一个新的研究方向。

量子力学基于一个分子的能量和其他性质,根本问题就是求解分子体系的薛定谔方程^[130]。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-5)$$

式中, $\hat{H}$ 称为 Hamilton 算符,是对应于体系的能量的偏微分算符; E 为分子的总能量,包括电子运动动能、原子核与原子核静电排斥能、核与电子静电吸引能、电子与电子静电排斥能等; ψ 为描述电子在分子中各原子核外运动状态的数学函数,又称分子波函数。从原则上讲,对薛定谔方程的求解可以获得对分子中电子结构及相互作用的全部描述,但目前从数学角度精确求解薛定谔方程是无法实现的,因此只能采用近似的方法。由于引入不同的近似假定,就产生了相应的量子化学的计算方法。

(1) 量子化学的理论和研究方法

目前量子化学的计算方法主要有自洽场方法(self consistent field, SCF)、密度泛函理论(density functional theory, DFT)、从头计算方法(ab initio)、半经验计算方法(semi-empirical method)、遗传算法(genetic algorithm)、量子化学和分子力学组合方法(QM/MM)等。

自洽场方法中应用最为广泛的是自洽平均场理论(self-consistent field theory,

SCFT)^[131]。SCFT 是平均场层次上假设最少并能描述高分子链构型细节的理论。适合研究发生相分离的非均相高分子体系在平衡态的相结构及相图,突出优点是能够考虑链拓扑构型、链序列分布等细节特点^[132]。

密度泛函理论是用电子密度取代波函数作为研究的基本量系的理论,即假设原子、分子等系统的基态能量及其所有性质全部用电子密度来确定^[133]。密度泛函理论是电子结构理论的经典方法,因为多电子波函数有 $3N$ 个变量(N 为电子数,每个电子包含 3 个空间变量),而电子密度仅是 3 个变量的函数,在概念和应用方面都更方便。密度泛函理论的概念起源于 Thomas-Fermi 模型,在 Hohenberg-Kohn 定理^[134] 提出之后有了坚实的理论基础。Hohenberg-Kohn 第一定理指出体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函,Hohenberg-Kohn 第二定理证明了以基态密度为变量,将体系能量最小化之后就得到了基态能量。密度泛函理论最普遍的应用是通过 Kohn-Sham^[135] 方法实现的。在 Kohn-Sham DFT 的框架中,最难处理的实体——存在相互作用的 N 电子体系,被简化成了一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题。所有的密度泛函理论模型都能计算能量、解析梯度和频率,在物理和化学上都有广泛的应用,特别是用来研究分子和凝聚态的性质,是凝聚态物理和计算化学领域最常用的方法之一^[136]。

从头计算方法是利用自洽场方法求解 Hartree-Fock-Roothaan 方程^[137],获取分子体系的轨道波函数和轨道能,以此为基础载体得到体系的其他相关性质。从头计算方法的优点是对分子体系没有特殊的限制,能够对宽范围的系统进行高质量的定量预测,对难以直接测量的体系(如过渡态、自由基等)具有明显优势。但对于煤结构研究中常见的大分子体系,计算量太大而难于使用。

在量子化学计算中存在大量的近似处理,为了修正近似处理带来的误差,通常根据分子体系中的具体条件,引入一些不同的经验参数,这种方法叫做半经验计算方法。半经验计算方法简化了薛定谔方程的求解计算^[138],极大地减少了计算工作量,但只有在解决一些力所能及的问题时,其计算的精确度才能说明所研究分子体系的性质。

遗传算法是借鉴自然界生物进化论的规律,优胜劣汰、步步逼近最优解的一种算法,已应用于材料、生物、化学等多种领域,适用于有多种可能反应途径的化学反应的研究^[139]。

量子力学和分子力学组合方法的优势在于既包括了量子力学的精确性,又利用了分子力学的高效性,适用于溶液中的化学反应、生物大分子的结构和反应活性之间的关系等方面的研究与应用^[140]。

(2) 密度泛函理论在煤结构及反应性研究中的应用

运用量子化学计算方法研究煤的化学结构及其反应特性,能够为利用现代分析测试手段构建煤的局部微观结构模型、掌握煤的特定属性提供可靠的理论基础。邓存宝等人应用量子化学密度泛函理论计算分析了煤表面含硫基团侧链对多氧分子物理吸附机理,认为含 S 基团与多氧分子吸附形成的吸附态中,含 S 侧链中 S 原子的电子向氧原子转移,导致氧分子的 O—O 键被削弱,键长拉伸,并研究了煤中苯硫酚型有机硫与 O₂ 的 6 种可能反应路径^[141,142]。吴玉花等人使用基于密度泛函理论的量子化学计算方法对煤基富勒烯的几何结构、稳定性、电子结构、介电常数和非线性光学性质进行了研究^[143]。庞先勇等人采用密度泛函理论对有机硫模型化合物与氧分子结合的复合物进行了几何构型优化、集聚数分析和