

煤的燃前 脱硫工艺

Methods of Coal Desulfurization Prior to Combustion

王力 刘泽常 编著

煤炭工业出版社

81.623

1-2

煤的燃前脱硫工艺

Methods of Coal Desulfurization Prior
to Combustion

王力 刘泽常 编著



图书在版编目 (CIP) 数据

煤的燃前脱硫工艺/王力等编著. —北京: 煤炭工业出版社, 1996

ISBN 7-5020-1330-X

I. 煤… II. 王… III. 煤-脱硫 IV. TQ546.5

中国版本图书馆CIP数据核字 (96) 第07628号

煤的燃前脱硫工艺

王力 刘泽常 编著

责任编辑: 姜庆乐 袁筠

*

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平里北街21号)

北京房山宏伟印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本850×1168mm^{1/32} 印张8^{3/8}

字数 216千字 印数1—700

1996年10月第1版 1996年10月第1次印刷

书号 4099 G0374 定价 16.00元

内 容 提 要

本书围绕煤的燃前脱硫问题，重点介绍了煤中硫的形态和脱硫反应基础，分析了煤的各种脱硫方法的原理及工艺影响因素。主要包括：煤中硫的形态和特性，煤中硫的浸出和溶剂萃取基础，固液分离与洗涤，煤有机质的组成结构，煤的物理、化学及生物脱硫法，煤的脱硫过程的强化措施，煤的脱硫工艺研究进展。

本书可供煤炭化工与综合利用，矿物加工工程和环保等部门的技术人员、管理人员使用，也可作为高等学校有关专业师生的教学参考书。

前 言

煤是地球上最丰富的化石燃料，目前约占世界一次能源消耗的28%。然而在煤的转化及燃烧利用过程中，煤中硫的存在又给全球带来严重的环境污染，它与酸雨和臭氧层破坏直接相关，并成为制约煤炭开发和利用经济可行性的重要因素。随着全球变暖、臭氧层破坏和区域性酸雨等问题的日趋恶化，控制污染、保持生态平衡，已成为国际社会普遍关注的热点。因此，开发经济有效的煤炭脱硫技术和煤的洁净利用技术成了世界各国学者重点研究的问题。

煤是我国最主要的能源，约占整个能源消耗的75%，远大于石油、天然气和水电。我国又是高硫煤储量较多的国家。据统计，我国煤炭资源中大约有30%的煤含硫量在2%以上，西南地区个别煤田含硫高达10%。目前我国所采煤炭中约1/6为高硫煤。煤的直接燃烧使我国的大工业城市已出现几次酸雨，成为环境污染的最突出因素。同时煤炭中的硫还将影响焦炭、合成气以及钢铁产品的质量和产量。因此，我国更需对高硫煤的洁净生产和综合利用予以充分重视。研究脱除煤中硫的有效方法对控制燃煤造成的大气污染具有非常重要的现实意义，自然也就成为洁净煤技术的核心内容之一。

目前，按煤的利用过程，煤的脱硫净化方法一般分为煤的燃烧前脱硫、燃烧中固硫和燃烧后烟气净化三种。本书根据作者多年所进行的研究，着重论述了煤的燃前脱硫方法的原理及工艺。全书共分三部分：第一部分为煤的燃前脱硫工艺基础篇，包括第一章至第三章，主要研究我国煤中硫的分布和赋存形态，探讨有关浸出、溶剂萃取和固液分离作业的基本问题；第二部分为煤的脱硫反应篇，介绍了煤化学结构和脱硫反应基础的研究现状；第

43634

三部分为煤的燃前脱硫方法篇，包括第六章至第十章，系统总结了高硫煤物理脱除黄铁矿硫的工业实践经验和近代研究成果，以脱硫方法为线索，分析了煤的物理、化学和生物脱硫法的原理及工艺影响因素，介绍了脱除煤中有机硫试验研究方面的新进展等。

本书第三章由张素清编写，其余各章主要由王力编写，刘泽常副教授也参加了部分章节的编写工作。全书由王力统校。

本书在撰写过程中，作者参阅了国内外诸多学者的研究成果和文献资料，并得到许多前辈和同行专家的支持与帮助，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中难免有不当之处，恳请广大读者批评指正。

编著者

1996.5

目 录

第一篇 煤的燃前脱硫工艺基础

第一章 煤中硫的形态和特性	1
第一节 煤中硫的形态	1
一、有机硫	1
二、无机硫	2
三、全硫	3
第二节 煤中硫的形成和分析方法	3
一、煤中硫的形成过程	3
二、煤中硫的分析方法	5
第三节 我国煤中硫的分布规律	7
第四节 煤的物理结构和特性	8
一、煤的密度	8
二、煤的表面积、孔隙率和孔径分布	12
三、煤中矿物质	16
第五节 煤的脱硫可选性	20
一、煤中的硫在煤洗选过程中的变化	20
二、煤的脱硫可选性预测	21
第二章 煤中硫的浸出和溶剂萃取基础	28
第一节 浸出过程的理论基础	28
一、概述	28
二、浸出过程的热力学	29
三、浸出过程的动力学	33
第二节 浸出的化学过程和浸出工艺	39
一、常用的浸出过程	39
二、浸出工艺	45
第三节 溶剂萃取平衡	50

一、液剂萃取过程	51
二、溶剂萃取规律	52
三、萃取平衡常数	58
四、萃取反应中的标准自由能、熵和自由焓的变化	58
第四节 萃取过程的控制步骤与影响因素	59
一、萃取过程控制步骤的分类与判别	59
二、影响萃取速度的因素	60
第五节 萃取设备及其计算	61
一、萃取箱的结构	62
二、萃取设备计算	63
第六节 超临界流体萃取基础	65
一、超临界流体的性质	66
二 超临界萃取的典型流程	67
第三章 固液分离与洗涤	69
第一节 概述	69
第二节 煤浆的浓缩	70
一、沉淀浓缩的基本原理	70
二、浓缩设备	71
第三节 细粒煤的过滤	72
一、过滤的分类	72
二、过滤介质的选择	73
三、过滤机简介	74
第四节 固液的离心分离	76
一、离心脱水机的工作原理	77
二、离心脱水机的分类与简介	79
第五节 固液分离后固体物料的洗涤	82
一、洗涤流程	82
二、洗涤计算	83

第二篇 煤的化学结构和脱硫反应

第四章 煤有机质的组成结构	93
第一节 煤的组成结构	93

一、煤结构的相似性	94
二、煤的聚合物特性	95
三、煤结构单元外围部分的结构	96
四、煤分子间的交联键	102
第二节 煤的基本结构单元参数测试	103
一、煤基本结构单元的结构参数	104
二、用统计结构分析法解析煤的结构	107
三、不同变质程度煤的芳香度和缩合环数测定	111
四、用X射线衍射法研究煤的结构	114
第三节 煤的化学结构特点	117
一、煤有机质的结构单元模型	117
二、煤分子结构的近代概念	117
第五章 煤的脱硫反应基础	121
第一节 煤系黄铁矿在溶液中的化学反应	121
一、黄铁矿反应的分类	121
二、黄铁矿的氧化作用	122
三、黄铁矿的还原作用	126
第二节 煤系黄铁矿高温气体脱硫反应	127
一、惰性气体 (N_2)	127
二、氢气 (H_2)	129
三、氧气和空气	131
四、水蒸气	132
五、空气和水蒸气	133
六、其他气体	133
第三节 煤中单质硫的化学转化	134
第四节 煤中有机硫的脱除方法与基本反应	135
一、溶剂萃取分离	135
二、酸碱中和	135
三、热分解	136
四、氧化	138
五、还原和加氢脱硫	140
六、亲核置换	142

第三篇 煤的燃前脱硫方法与工艺研究导论

第六章 煤的物理脱硫法	145
第一节 概述	145
一、煤中硫铁矿的存在形态与脱硫方法	145
二、煤的脱硫效果评定指标	147
第二节 煤的重选脱硫与选硫工艺	149
一、煤中硫铁矿的可选性与分选上限	149
二、分级破碎	153
三、硫精矿的脱碳	153
四、煤的脱硫选硫工艺流程	154
五、选硫产品的脱水和尾矿水的处理	160
第三节 细粒煤的泡沫浮选脱硫	161
一、界面现象和浮选的基本原理	161
二、煤中硫化矿物的浮选性质	166
三、高硫煤的浮选脱硫工艺效果	169
四、煤浮选脱硫的主要影响因素	170
第四节 油团聚分选工艺	174
一、煤的油团聚界面分选原理	174
二、油团聚分选机的结构	176
三、煤的油团聚工艺流程	177
四、应用	177
第五节 煤的磁法脱硫工艺与实践	178
一、煤和煤系矿物质的磁性质	179
二、磁力分选的理论基础	180
三、Magnex磁性化分离法	181
四、高梯度磁选(HGMS)	183
五、煤的磁法脱硫与泡沫浮选的比较	186
第七章 煤的化学脱硫法	188
第一节 概述	188
第二节 热压浸出脱硫	189
一、热碱液浸出法	189
二、Meyers法	192

三、溶液中氧气/空气氧化脱硫法	193
第三节 常压气体湿法脱 硫	196
一、KVB法	196
二、氯解法	198
第四节 溶剂对煤的脱硫作用	200
一、熔融碱脱硫工艺	200
二、重力浮沉与有机溶剂抽提	203
三、煤的超临界流体萃取脱硫	207
第五节 高温热解气体脱硫工艺	213
一、煤加氢热解脱硫法	213
二、煤快速热解脱硫法	216
第六节 化学破 碎	218
一、化学破碎的原理和影响因素	218
二、化学破碎与机械破碎的比较	220
第八章 煤的脱硫过程的强化措施	221
第一节 微波在煤化学脱硫中的应用	221
一、介电常数的理论和测定	221
二、G. E.微波化学脱 硫法	222
第二节 微波辐照强化原煤的磁分离脱硫	225
第三节 复合力场作用下的物理脱硫	226
第四节 煤电化学调控脱硫方法	227
一、煤电化学脱硫净化原理	227
二、电化学处理的设备	228
三、煤电化学脱灰脱硫效果及工艺流程	229
第九章 煤的生物脱硫	231
第一节 概述	231
第二节 微生物脱硫的原理和细菌开 发	232
一、煤的生物脱硫溶解方式	232
二、用于煤脱硫的微生物种类	233
三、微生物脱硫过程动力学	236
第三节 煤的微生物脱硫法及其应 用	236
一、微生物脱硫法的分类	236

二 微生物脱黄铁矿硫	237
三、生物法脱除有机硫	241
四、微生物脱硫技术的展望	243
第十章 煤的脱硫工艺研究进展	244
第一节 煤的干法物理脱硫进展	244
一、煤的静电干法脱硫简介	244
二、煤的干式磁选工艺	246
第二节 煤化学脱硫的新发展——温和化净化	247
一、煤的温和化浸提脱硫研究	247
二、高选择性脱有机硫的温和化净化法	250
三、高能辐射脱硫法	252
主要参考文献	255

第一篇 煤的燃前脱硫工艺基础

第一章 煤中硫的形态和特性

由于煤中硫的形态、分布和反应性对煤的脱硫效率有很大影响，所以在研究煤的各种物理和化学脱硫方法之前，必须首先要搞清楚煤中硫的赋存状态及与脱硫方法选择有关的煤的物理性质和特性。

第一节 煤中硫的形态

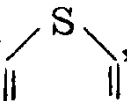
煤中的硫根据其存在形态，通常分为有机硫和无机硫两大类。有机硫是指与煤的有机结构相结合的硫；而无机硫则是以无机物形态存在的硫，通常以晶粒状态夹杂在煤中，如黄铁矿等。另外，在有些煤中还有少量以单质状态存在的单质硫。下面简要讨论煤中硫的赋存形态。

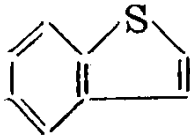
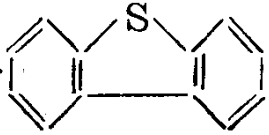
一、有机硫

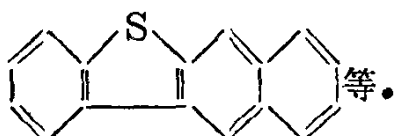
由于煤的有机质化学结构十分复杂，因此煤中有机硫的组成也极为复杂，至今对煤中有机硫的认识还不够充分，但大体上测定出煤中有机硫以如下五种结构的官能团存在于煤中：

(1) 硫醇类 $R-SH$ ($-SH$ 叫做巯基)。

(2) 硫化物或硫醚类 $R-S-R'$ 。

(3) 含噻吩环的芳香体系，如噻吩 ，苯并噻吩

，二苯并噻吩 ，萘并苯并噻吩



(4) 硫醌类, 如对硫醌 $O = \langle \text{六元环} \rangle = S$ 。

(5) 二硫化合物 $RSSR'$ 或硫蒽类, 如 等。

其中, R 和 R' 表示烷基或芳基。含有上述结构的硫有机物从干馏煤所得的焦油产品中都能检测到, 但不同的含硫有机物的组分与煤的煤化程度深浅有关。通常在低煤化程度的高硫煤中含有低分子量的有机硫化物较多, 而在煤化程度较高的高硫煤中则高分子量的有机硫化物比例较大。在这些含硫官能团中, 硫醇基团和二硫化物可能是次生产物, 因为它们对热是不稳定的, 在煤化过程中不可能保留下来; 相反, 噻吩类硫结构是非常稳定的, 即使在高温炭化时也能与有机质缩聚成高分子硫化合物。另外, 在噻吩类有机硫中, 二苯并噻吩脱硫最困难, 其次是噻吩、苯并噻吩、萘并苯并噻吩等。

二、无机硫

煤中的无机硫来自矿物质中各种含硫化合物, 主要以硫化物硫的形式存在, 还有少量的硫酸盐硫。无机含硫矿物质以黄铁矿 (FeS_2) 为主, 有时有少量白铁矿 (FeS_2)、砷黄铁矿 ($FeAsS$)、黄铜矿 ($CuFeS_2$)、石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、绿矾 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、方铅矿 (PbS)、闪锌矿 (ZnS) 等。

煤中黄铁矿和白铁矿从组成上来说都是 FeS_2 , 以结核、晶粒分散在煤中或煤裂隙表面, 所不同的是在晶格结构上。黄铁矿为等轴晶系, 相对密度 5.0, 温度超过 $700^\circ C$ 时会很快分解; 而白铁矿为斜方晶系、相对密度为 4.87。相比较而言、黄铁矿非常稳定, 反应性比白铁矿差。白铁矿加热到 $450^\circ C$ 就能缓慢地转化成化学反应性较小的黄铁矿。而且在任何温度下, 这种变化都是不可逆的, 但这两种硫化铁矿的化学性质是相似的。

煤中硫酸盐硫以钙、铁、镁和钡的硫酸盐类形式出现，它们存在于煤中的比例与煤接触空气的时间有关。例如硫酸铁溶于水，其浓度随煤在空气中暴露时间的增加而增大。通常，硫酸盐硫主要以 CaSO_4 形式存在，分布在煤层风化带，还含有 FeSO_4 。

三、全硫

根据煤中存在的不同形态硫能否在空气中燃烧，煤中硫又可分为可燃硫和不可燃硫。前述有机硫、硫铁矿硫和单质硫都能在空气中燃烧，都是可燃硫。在煤炭燃烧过程中不可燃硫仍旧残留在煤灰中，所以又叫做固定硫，如硫酸盐硫就属于固定硫。

煤中各种形态硫的总和叫做全硫，记作 S_t 。也就是说，全硫通常就是煤中的硫酸盐硫（记作 S_s ）、硫铁矿硫（记作 S_p ）、单质硫（记作 S_{e1} ）和有机硫（记作 S_o ）的总和，即

$$S_t = S_s + S_p + S_{e1} + S_o$$

我国煤中全硫的含量很不一致。有的很低，小于0.2%，如我国东北、华北地区煤田的含硫量较低。有的地区较高，如我国中南、西南地区煤田，有些高达10%左右。

第二节 煤中硫的形成和分析方法

一、煤中硫的形成过程

研究煤中硫的形态和特性，需要了解煤中硫的主要来源，硫是如何结合到煤中以及煤中硫化物的形成过程。了解这些问题对研究煤的脱硫也是非常重要的。

煤是由植物形成的，而植物又有纤维素、半纤维素、木质素、果胶质、树脂、蜡质、孢子、花粉、角质质及蛋白质等组分（如莎草植物中含有7%~10%的蛋白质，一般的木本植物也含1%~7%的蛋白质），且蛋白质中的硫含量在0.3%~2.4%，大多在0.5%~1%左右。所以对于全硫含量为0.5%以下的低硫煤来说，其硫分可认为都来自成煤物质中的蛋白质。

对硫分高至2%~4%以上的高硫煤来说，其硫分不只来自植物，还和煤层形成之前的海侵有关。有关高硫煤中硫化物的形

成问题可分以下三个过程来说明。

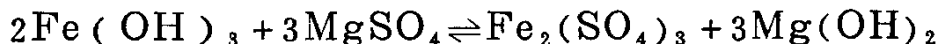
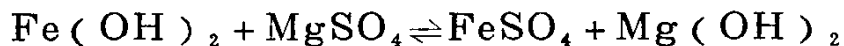
1. 煤的有机质与硫酸盐接触

国内外研究结果表明,凡是含硫高的煤层,绝大部分都与海水有关。当硫酸盐含量平均为0.6%的海水侵入煤层后,因为海水中有大量的硫酸根离子,当海水退去时,就有相当量的 SO_4^{2-} 留在地表。于是,这些海水中的硫酸盐(主要是硫酸镁)成为煤中硫的主要来源。

2. 硫酸铁的形成

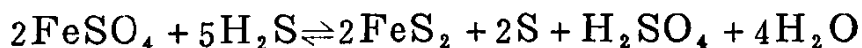
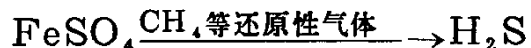
在原始物质沉积和煤层形成的各个阶段中,外来水源会带进含铁组分。但在许多情况下水流的侵入程度决定于煤层上面覆盖岩石的自然状况,如渗透性等,因此煤层中含铁的成分往往不会很多,而且煤中硫化物的形成仅限于某些煤层和地区。例如,外来水可以透过煤层顶部覆盖的石灰岩或沙岩顶板,把含铁溶液带进来,但石灰岩会增加介质的碱性,碱性可促使煤层中黄铁矿及有机硫的形成。相反,粘土页岩顶板不透水,则能够限制铁的侵入。因此,若高硫煤层中发现有粘土页岩,那么最初的外来水可能在顶板形成之前就已存在于煤层之中。

渗透流入煤层的含铁化合物与易溶的硫酸盐进行反应,生成硫酸铁。这类反应可用下式予以说明:



3. 硫酸铁向黄铁矿和有机硫转化

硫酸铁向黄铁矿的转化,必须在碱性介质和还原性气体中才能完成。当植物在泥炭沼泽中经历泥炭化过程时,常会释放出 CH_4 等还原性气体。这些气体能使硫酸盐还原成硫化氢;硫化氢再与硫酸铁反应生成黄铁矿及单质硫。这些反应如下:



需要注意的是:(1)实验研究表明,当介质 $\text{pH} < 5$ 时,硫酸盐还原成硫化氢的反应几乎完全停止。(2)黄铁矿生成时

所产生的单质硫,在泥炭沼泽的还原环境下,与泥炭的有机质反应能生成碳—硫键而形成有机硫。例如,苯环中 $-C=C-$ 基能发生被硫原子的取代反应;煤干馏时,单质硫与煤有机质的反应也很明显。因此,在黄铁矿形成的同时所产生的单质硫,对有机硫的生成起着重要的作用。根据这一机理,可以设想煤中有机硫含量应该正比于黄铁矿的含量。(3)当泥炭沼泽中存在较多铁离子时,则会形成黄铁矿、白铁矿以及磁黄铁矿等多种硫化矿物。

通常,凡是海陆交互相沉积的煤田或者浅海相沉积的煤田,煤中硫分必然是较高的。但往往也有这种情况,即使是同为海陆交互相沉积的煤而硫分相差却很大;同一矿区不同煤层的煤,其硫分相差也很大。这主要与不同矿区、不同煤层在形成之前,海侵时间长短以及海水中硫酸盐浓度不同有关。此外,还与不同矿区的古地温不同有关。因为古地温愈高,煤的有机质与硫酸盐、铁盐等反应生成黄铁矿的速度也愈快。在内陆环境或滨海三角洲平原环境下形成的煤田,由于没有受到海水的影响,所以大部分为硫分在1.5%以下的低硫煤。但陆相沉积的煤田,如果在煤田附近有石膏、黄铁矿、方铅矿或闪锌矿等含硫矿物时,则由于这些矿物中的硫在一定条件(如酸性介质)下以各种形式分解或溶解而进入煤层,因而使煤中硫分增高。由于煤中硫分,特别是高硫煤中的硫分形成过程非常复杂,且其反应机理不是十分清楚,因此也偶尔发现陆相沉积的高硫煤,但其周围并没有发现含硫矿物。

二、煤中硫的分析方法

煤中的硫可分为无机硫和有机硫两类,前者包括硫酸盐硫 S_s 、硫铁矿硫 S_p 和单质硫 S_{e1} ;后者包括硫醇、硫醚和噻吩硫等。无机硫属矿物质,不在有机质组成之内,可通过实验直接测定。有机硫目前还没有可靠的直接测定方法,而是通过化学分析测定全硫和无机硫后用差减法求得,故这里有必要介绍一下全硫和无机硫的测定原理。

1. 全硫的测定