

罗颖都 李忠民等编译

煤炭工业出版社

煤的 化学和物理脱硫

煤的化学和物理脱硫

罗颖都 李忠民 等编译

煤[炭]工业出版社

内 容 提 要

这本书是根据煤炭脱硫方面的国外科学论文编译的，从基础研究到实际应用，内容比较全面。

书中系统介绍与脱硫有关的煤的物理结构和化学结构及脱硫的化学反应，着重阐述硫酸高铁浸提法脱硫以及黄铁矿硫和有机硫的几种有效的脱除方法，除工艺和所用药剂外，对各种脱硫方法还做了成本估算。

本书可供煤矿、用煤单位和科研单位的工程技术人员以及有关大专院校师生学习参考。

责任编辑：施 文 华

煤的化学和物理脱硫

罗颖都 李忠民 等编译

*

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 9 $^{7/8}$

字数 260 千字 印数 1—3,020

1984年 2 月第 1 版 1984年 2 月第 1 次印刷

书号 15035·2589 定价 1.50 元

编 译 说 明

在我国丰富的炼焦煤资源中,约有20%的高硫煤($S_g < 2\%$),尤其是在北方晚古生代的太原统和南方晚二叠世乐平统的炼焦煤中,极大多数是全硫超过2%的高硫煤。由于对炼焦用煤的需要,这些高硫炼焦煤资源的脱硫问题,将是亟待研究解决的重要课题。为了借鉴国外脱硫研究工作中的有益经验,我们特根据 Robert A. Meyers著的“Coal Desulfurization”(1977年New York)和Thomas D. Wheelock著的“Coal Desulfurization chemical and Physical Methods”(1977年, Washington)两书,对煤炭脱硫方面的有关论文进行了重点的编译。

本书的第一章由陈文敏、林玉英译,第二章由陈祚生译、第三章由夏慧丽译,第四章由陈文敏译,第五、八、九、十二、十三、十五、十六、十七、十八、十九章由李忠民译,第六章由罗颖都译,第七、十、十一、十四章由钱丽英译,第二十章由黄谦昌译。全书由罗颖都统一审校。

目 录

第一章	绪论	1
第二章	煤的结构和化学脱硫	12
第三章	脱硫反应的化学	19
第四章	取得化学脱硫成功的判断标准	40
第五章	化学破碎——从煤中解离矿物质的一种方法	43
第六章	黄铁矿硫的脱除方法——金属离子氧化剂	54
第七章	黄铁矿硫的脱除方法——用水溶液中的 氧气氧化	155
第八章	煤的氨——氧脱硫法	167
第九章	用溶有氧气的碱性溶液使煤脱硫	174
第十章	黄铁矿硫的脱除方法——苛性碱浸提法	188
第十一章	黄铁矿硫的脱除方法——气-固法	196
第十二章	煤的水热脱硫法	204
第十三章	煤的低温氯解脱硫法	211
第十四章	黄铁矿硫的脱除方法——各种氧化剂 和还原剂	222
第十五章	采用洁净焦炭工艺使伊利诺州烟煤在流化床中焦 化脱硫——“工艺发展装置”的研究	232
第十六章	煤的氢化脱硫	250
第十七章	用酸浸提法提高半焦的氢化脱硫效果	262
第十八章	在气态处理过程中使煤脱硫	270
第十九章	煤在流化床反应器中脱硫	283
第二十章	有机硫的脱除方法	296

第一章 绪 论

毫无疑问,煤是生产电能的很有前途的矿物燃料,但随着对煤的利用,出现了许多生态学的问题,包括由酸性矿井水的排出、采矿引起的地面下沉塌陷和破坏,直到因在锅炉中燃烧引起的灰渣问题以及排放粉尘和二氧化硫造成的空气污染问题。据估算,全世界因烧煤造成的二氧化硫排放总量,1965年达到 102×10^9 吨,即从1940年以来提高了一倍。

下列几节将概述世界范围和美国煤中硫的含量及其分布形态,以及从煤中脱硫的必要性和化学脱硫的优点。

一、世界煤的储量和硫的含量

1. 煤的储量和种类

表1-1中列出了世界现有煤的保有可采储量。如表1-1所示,三个大国(美国、中国和苏联)占有世界保有煤炭储量的80%,而象非洲和拉丁美洲等发展中国家和地区很少有这种燃料。

应该指出,煤炭预测储量的下限应是:用现代技术能较经济地开采出来的煤。例如,美国煤的储量按“理论”储量计算只有 150×10^9 吨。因此,表中的可采煤量的估算可能过高。

当前的煤产量也是三个大国占主要地位(表1-2)东欧和西欧则列在主要产煤国家的表中。这些国家1973年的总产煤量约接近于全世界产煤量的60%。

煤作为一种矿物燃料的潜在重要性,可以从蕴藏的煤中能维持生产的年限看出。如果保持目前的年生产率,美国大约有可生产1300年的煤储量。中国约有1100年、苏联约有800年、两个德国约有

表 1-1 世界主要产煤国和地区的煤炭保有储量

地 区 和 国 家	可采煤量10 ⁹ 公吨	占地区总量的 %	占世界总量的 %
亚 洲			
苏 联	600	52.3	25.8
中 国 (未包括台湾省下同)	506	44.1	21.8
印 度	32	2.8	1.4
日 本	5	0.4	0.2
其它国家	4	0.4	0.2
合 计	1147	100.0	49.4
北 美 洲			
美 国	753	94.4	32.5
加 拿 大	43	5.4	1.8
墨 西 哥	2	0.2	0.1
合 计	798	100.0	34.4
欧 洲			
德 国	143	47.5	6.2
英 国	85	28.2	3.7
波 兰	40	13.3	1.7
捷 克	10	3.3	0.4
法 国	6	2.0	0.3
比 利 时	3	1.0	0.1
新 西 兰	2	0.7	0.1
其它国家	12	4.0	0.5
合 计	301	100.0	13.0
非 洲	35	—	1.5
澳大利亚	29	—	1.3
拉丁美洲	10	—	0.4
全世界总计	2320		100.0

240年、英国约有600年、波兰约有190年。

2. 硫的分布

虽然已从生产矿井、钻芯和煤层露头等处采取了数千个煤样，且在文献中已有记载，但世界煤储量中精确的硫含量是不知道的。要想获得这种数据，就需要用合乎统计学原理的采样方法，把分析煤样的数目增加一个数量级，或者更为严格的（实际

表 1-2 1973年主要产煤国家

地 区 和 国 家	煤 产 量 (10 ⁶ 短吨)
亚 洲	
苏 联	736
中 国	450
北 美 洲	
美 国	592
欧 洲	
西 德	231
东 德	272
英 国	140
波 兰	216

是做不到的)办法是要把世界上所有的煤藏量全部采出、进行采样和分析。然而考察一下各主要产区的煤中的全硫和两种主要形态硫(黄铁矿硫和有机硫)的已有数据(表1-3)也是有指导意义的。表中列出的煤样并不意味着对任何特定地区或国家具有代表性,但可以代表世界范围的硫分分布概况。

可以看出,这些煤样中的全硫含量是0.38~5.32%。选取的这些煤中的黄铁矿硫含量从0.09%到3.97%之间变化,而有机硫含量是从0.29~2.04%。一般来说,有机硫含量比2%大得多的或比0.3%小得多的几乎从未见过,黄铁矿硫含量大于4%的也颇罕见。可是,如煤中几乎没有内在黄铁矿,并且采煤时小心操作(例如手工劳动)避免把靠近煤层的含黄铁矿的岩层采入,则少数煤中的黄铁矿硫含量能接近于零。黄铁矿硫与有机硫的比值的变化可超过2~3个数量级。

美国煤的硫含量和各种形态硫的分布比其它一些国家有更广泛的报导。但仍然没有一套充分地,用统计学方法叙述的关于美国煤中硫含量及其分布的可利用的数据。

对美国三个最重要产煤区主要矿井生产的原煤,进行了硫的分析(图1-1,重点放在阿帕拉奇亚煤上,因为该产煤区的煤产量占全国总量的60%以上),结果表明:美国西部煤的硫含量一般低

表 1-3 世界各国烟煤中各种形态硫含量举例

地区和国家	地点或矿井	硫 (重量%)*			黄铁矿硫与 有机硫之比
		全 硫	黄铁矿硫	有机硫	
亚 洲					
苏 联	雪克特斯基	0.38	0.09	0.29	0.031
中 国	大 同	1.19	0.87	0.32	2.7
印 度	泰 朋	3.63	1.59	2.04	0.78
日 本	三 池	2.61	0.81	1.80	0.45
马来西亚	舍 来 屋	5.32	3.97	1.35	2.9
北 美 洲					
· 美 国	鹰 2 号井	4.29	2.68	1.61	1.7
加 拿 大	弗 尔 乃	0.60	0.03	0.57	0.053
欧 洲					
德 国		1.78	0.92	0.76	1.2
英 国	德 拜 郡	2.61	1.55	0.87	1.8
波 兰		0.81	0.30	0.51	0.59
非 洲					
南 非	特仑斯佛尔	1.39	0.59	0.70	0.84
澳大利亚	下 新 城	0.94	0.15	0.79	0.19
南 美 洲					
巴 西	山塔开特瑞纳	1.32	0.80	0.53	1.5

* 为干基结果, 把黄铁矿硫加硫酸盐硫作为黄铁矿硫报出。

于1%, 硫的主要形态是有机硫。内陆煤田的原煤硫含量一般约4%, 其中有30~50%是有机硫。阿帕拉奇亚煤的硫含量及各种形态硫的比值范围均大, 但其有机硫含量有比内陆煤田煤的黄铁矿硫或有机硫都低的倾向。因此, 硫含量从东到西的趋向是: 由高硫到低硫和由以黄铁矿硫为主到以有机硫为主。

如上所述, 美国目前煤产量大部分来自阿帕拉奇亚地区, 即弗及尼亚、丹尼斯、宾夕法尼亚、西弗夕尼亚几个州和肯塔基州的东部地区。宾夕法尼亚煤的硫含量是这个地区的典型(图1-2)。有机硫含量约0.5~1.0%, 而黄铁矿硫含量由接近于零到超过3%, 从而导致全硫含量大多在1~4%之间。很明显, 单独脱除黄铁矿硫, 可使很多煤样的全硫含量降低到1%以下, 这个数值

符合控制空气污染的标准。

二、为什么要脱硫

以元素形式存在或与其他元素结合的硫，是植物和动物生命的营养素。然而在把硫（象其它营养素一样）返回大自然进行再循环时，为了保持正常的生态循环，就需要使循环中的任何一点都不出现过剩的硫。一般来说，放散出来的二氧化硫的归宿是经过在大气中的光-氧化作用而形成三氧化硫，在湿润条件下它变成硫酸或硫酸盐气溶胶。余下的二氧化硫以及硫酸或硫酸盐被植物吸收，最后经河流排放到大海中，随同一起排放的还有由岩石风化积累的硫和施用的肥料中的硫。有些硫酸盐通过雨水或尘埃直接沉积到海洋中。出现过剩时，硫循环中的大气到陆地的这一环节就会不正常。

1. 空气污染的控制

表1-4中列出世界范围内空气中硫的放散情况。煤炭燃烧形

表 1-4 世界范围空气中硫化合物放散的估计，1965

化 合 物	来 源	放散出的硫 ($\times 10^6$ 吨/年)
SO ₂	煤的燃烧	51
	石油精制	3
	石油燃烧	11
	矿石熔炼	8
H ₂ S	工业放散	3
	海洋放散	30
	陆地放散	70
SO ₂ 气溶胶	海洋放散	44
	空气放散总量	220

成人为的硫污染达67%（以硫的吨数为基础），并占空气中放散的全部硫的23%左右。初看起来，煤的燃烧似乎只占空气中硫化合物放散的一小部分。然而煤的燃烧来源，有发电厂、工业锅炉和商业锅炉，它们高度集中于世界上的工业城市及其周围，而这

些城市也是人口密度最大的地方。与此相反，海洋和陆地的天然放散从一开始就分散在广阔的地域内。一个例外就是间断的火山活动，这种活动是少量硫化氢和二氧化硫放散的来源。

在美国，煤炭燃烧放出的氧化硫占空气中二氧化硫总放散量的60%左右（表1-5）。这种放散在1966年达 14.0×10^6 吨，1972年达 16.5×10^6 吨二氧化硫。

表 1-5 美国空气中SO₂放散的估计，1966

来 源	放 散 量 %	来 源	放 散 量 %
煤 燃 烧	58.2	焦炭加工	1.8
石油燃烧	19.6	硫酸制造	1.9
石油精制	5.5	杂 项	0.4
矿石熔炼	12.2		

为了对付这一污染问题，联邦政府对25兆瓦以上新的烧煤电厂制订运转标准，规定每燃烧 10^6 Btu的煤排放的SO₂的极限为1.2磅。对大多数东部煤，这相当于煤中硫的最大容许含量为0.8%左右，对西部煤为0.6%左右。如图1-1和1-2所示，美国目前生产的原煤中很少能符合这种硫含量的限制。

2. 炼焦煤

高炉装料主要包括三种物料：铁、生石灰和焦炭。在加热过程中，石灰石转化为石灰，并与来自焦炭的灰和吸附的硫一起组成矿渣。

生产铁的经济情况与高炉装料中焦炭的硫含量密切相关。因为生铁所含的硫不能超过一个很小的限度，由煤制成的焦炭中的硫不能超过1.0%左右。焦炭的硫含量取决于焦炉装炉煤的含硫量。装炉煤的硫分约有75%进入成品焦中。

装入高炉的焦炭含有过多的硫时，为使生铁的含硫量确保在低水平上，须加入石灰这类相当大量的添加物和更多的焦炭。这将降低高炉的生产能力并影响经济效果。从图 1-3 中可以看出焦

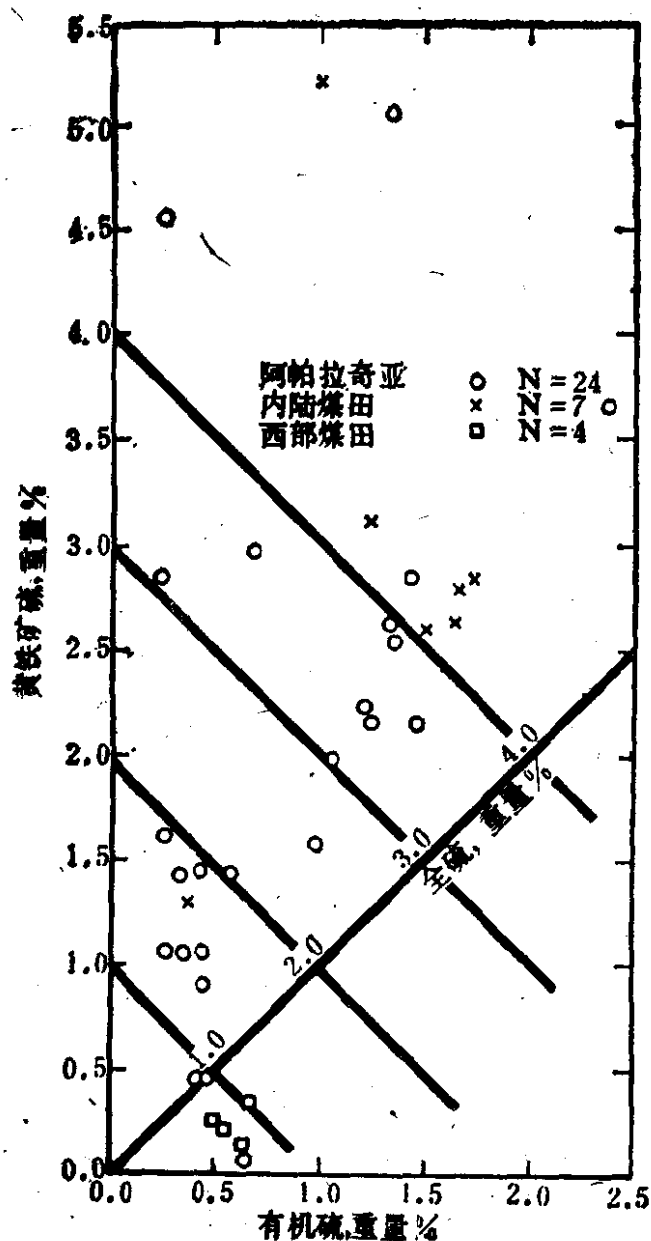


图 1-1 美国原煤中各种形态硫的分布 (干燥基)

炭的硫含量与高炉生产能力的关系。这表示生产一吨铁所需的焦炭量随焦炭硫含量的增加而增加，每吨生铁所产生的矿碴也有所增加。这两者都有降低铁的生产能力的作用。

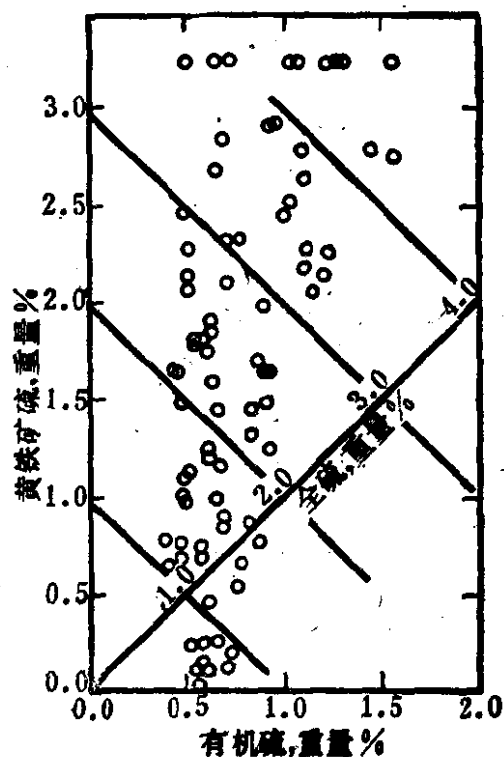


图 1-2 宾夕法尼亚动力用原煤中各种形态硫的分布 (干燥基)

炼焦前对炼焦煤进行脱硫，从经济观点是值得这样做的。大多数炼焦煤在使用前都进行机械洗选加工，以减少煤中的矿物组分(通常称为“灰”)的数量，同时也除掉一些与矿物组分伴生的黄铁矿硫(煤的机械洗选加工将在下一节进一步讨论)。三种炼焦煤的机械洗选数据(用浮沉试验法获得)见图1-4。这三种煤的有机硫含量都低于1%，因此它们在理论上都能洗到全硫低于1%。然而柯隆那层煤和南美的煤，即使回收率小到趋近于零，

也不能洗到硫含量低于1.5%。这是由于虽然通过研磨方法,但煤中黄铁矿的释放程度是有限的。这与下基丹宁煤不同,后者能洗到硫低于1.0%,而炼焦煤的回收率能达到25~30%的合理水平。

然而,如果有一种化学方法,能脱除柯隆那层煤和南美煤中的黄铁矿硫,使它们的硫含量可以降低到1%以下,这些资源就可用于产生铁和钢。例如,对这两种煤的比重小于1.9的浮煤用化学

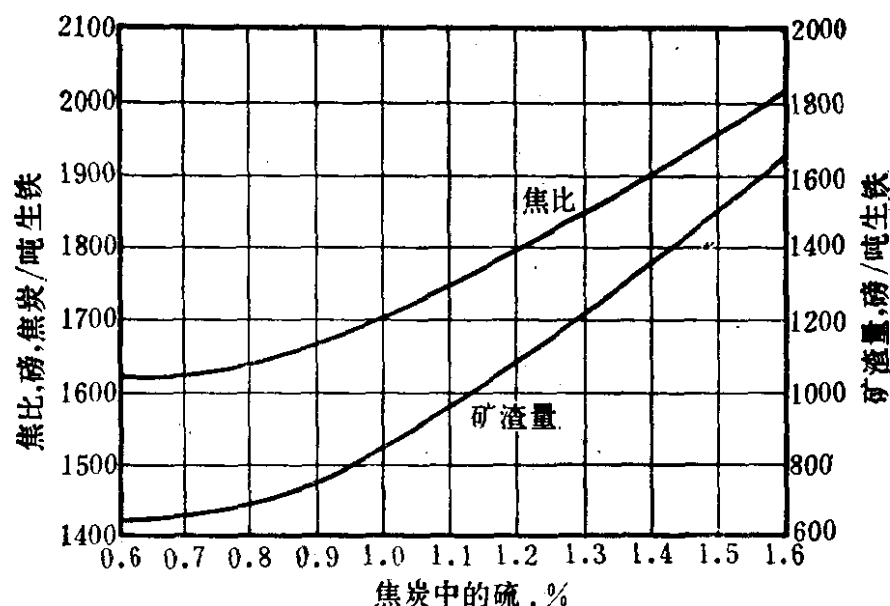


图 1-3 焦炭中硫对焦比和矿渣量的影响

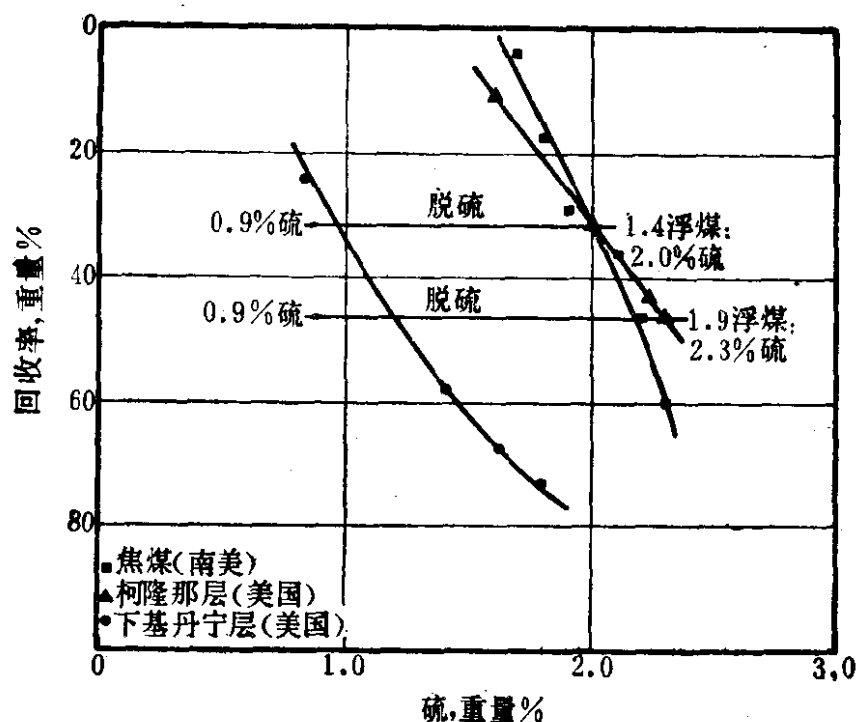


图 1-4 用洗选方法脱除0~1 1/2 英寸级炼焦煤中的硫

法脱硫，炼焦煤回收率可达50%，而比重小于1.4的浮煤脱硫时，炼焦煤回收率只达25~30%。由这两种煤中分别选出的比重小于1.4的浮煤，其灰分更低，从而更丰富了脱硫炼焦煤的资源。

三、为什么要进行化学脱硫

解决燃煤污染大气问题的方式有多种，包括：洗涤法烟道气脱硫、建立高烟囱、分散污染物；把煤转换为低硫（低灰）的燃料油以及洗煤等。这些方式的有关工艺正处于不同的发展阶段——煤炭液化处于实验室研究和中试阶段，烟道气洗涤已建成示范工厂，机械洗煤充分发展并已达到工业成熟阶段。化学脱硫最接近于机械选煤技术，对此下面将加讨论。

脱除灰分连同一部分黄铁矿的机械选煤已成为多年来的商业实践。由于当今使用连续式和没有选择性的采煤机械，致使煤中混有大量的杂质，因而大部分工业用煤都在燃烧前加以洗选。煤的洗选是利用灰的密度和硬度高于碳氢化合物构成的煤这种特性，把原煤分离成灰分高和灰分低的两部分。在商业实践上的做法是先行破碎以释放一些黄铁矿，然后把煤过筛并送入跳汰机，重介机或流洗槽等洗选。在实验室中用破碎后的煤在不同比重的液体中进行浮沉试验，就可近似地了解煤在机械化选煤厂中的洗选情况。

德布洛克(Deurbrouck)曾在美国矿务局对美国煤脱硫潜力进行了广泛的考察。在美国所有主要产煤区采取了煤样。各种煤样平均含2.05%的黄铁矿硫和3.23%的全硫，原煤平均含63%的黄铁矿硫和37%的有机硫。只有7%的原煤符合新建电厂标准规定的0.8%的要求。

对每个煤样用多种粒度上限和不同比重的介质进行试验(图1-5)。通用的选煤工艺最好以粒度上限1¹/₂英寸时的浮沉曲线(图1-5中的曲线C)来代表，因为以14目的粒度上限作为选煤厂的入选煤是不实际的。可以看出：如能容许60%的精煤回收率，约有15%的矿区的煤能洗到含硫0.8%。如用0~14目的煤，矿区的数目约可增加到20%。然而如果把煤洗到60%的回收率，将带来

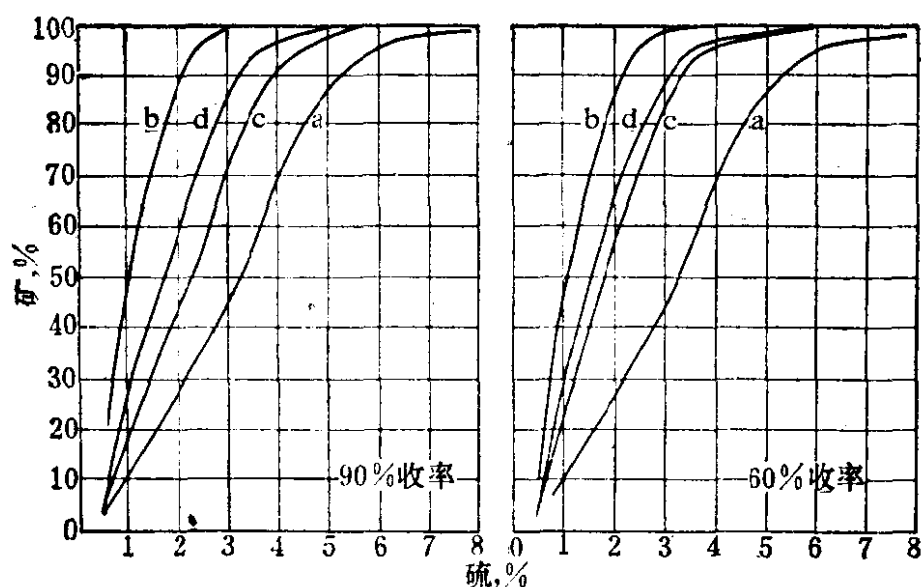


图 1-5 美国322个煤的可选性汇总

a—原煤全硫含量曲线, b—原煤有机硫含量曲线, c—原煤破碎到粒度 上限
1 $\frac{1}{2}$ 英寸时煤的二种收率的全硫含量曲线, d—上限粒度 14 目

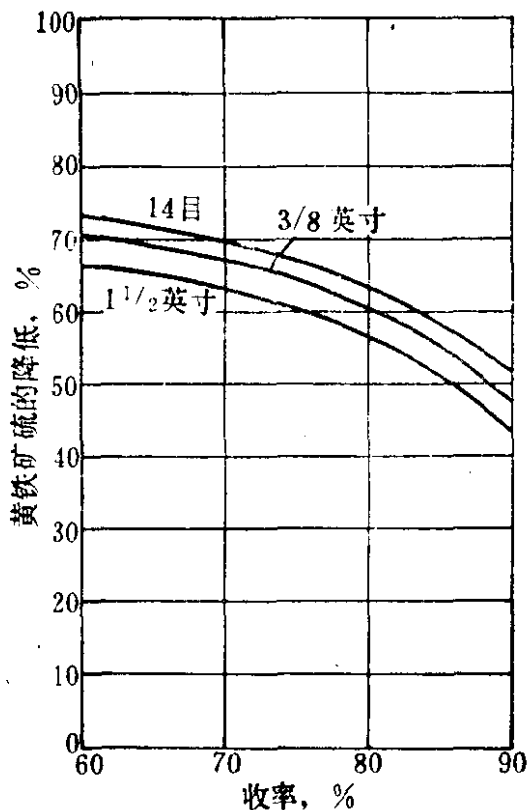


图 1-6 中西部地区的煤破碎到
1 $\frac{1}{2}$ 英寸、3/8英寸和14目的粒度
上限时对煤中黄铁矿硫释放的影响

严重的煤矸石处理问题以及氧化硫的持续污染问题——因为矸石堆在自燃过程中能缓缓放出二氧化硫。

如果能有一种脱除煤中黄铁矿硫的化学方法, 则“可选性曲线”将成为图 1-5 中曲线 b 所表示的有机硫的水平, 结果是大约 35% 的矿区的硫含量能降低到 0.8% 以下, 而精煤回收率接近 100%。如果有损失, 它将取决于化学脱除法的类型及其选择性。如果再把有机硫脱除一半, 将使几乎所有煤的全硫都能降低到 0.8% 以下。

可以期望，粒度进一步降低将会释放更多的黄铁矿，煤中黄铁矿硫从而进一步减少。煤的粒度上限变小，对中西部地区煤的可选性的影响见图1-6。它表明，黄铁矿的释放随煤的粒度上限的变小而增多。然而中西部和西部煤的浮沉数据（表1-6）表明：粒度变小虽可使黄铁矿减少，但即使粒度上限已经很小，煤体的浮起部分中仍保留相当多的黄铁矿。

表 1-6 用洗选脱除黄铁矿硫时煤炭粒度上限的影响

煤 层	原 煤	不同粒度上限洗选时黄铁矿硫含量(重量%)*		
		3/8 英寸	14 目	细 磨**
比 维 尔	3.5	1.5	1.5	0.8
代斯毛耐斯 1 号	2.6	1.3	1.2	1.3
下切洛吉	3.5	1.7	1.5	0.8
弗特斯考特	4.7	2.4	2.2	1.4
特 伯	3.1	1.0	0.7	0.4
下斯帕德拉	3.3	2.4	2.1	0.5
恰来斯敦	2.9	2.5	2.3	1.2

* 比重为1.60的浮煤；

** 70%是200目。

第二章 煤的结构和化学脱硫

煤是一种由植物生成的高度非均质的固体物质。它含有不同数量的由周期表上所有元素组成的差不多所有在地壳上经常能遇到的矿物。它的有机基体占煤的重量的绝大部分，主要由碳和少量的氢、氧、氮和硫组成。可以认为煤具有宏观的和微观的岩相特征的岩石结构。它也曾被看做是含有各种经典式的有机官能团的有机化学物质。这些官能团主要有羰基和羟基、苯环和杂环以及脂肪族桥键。从另外的观点来看，煤是一种具有大量孔隙的固态胶体，可以吸附气体、蒸气以及液体。此外煤的有机基体是以交联聚合物（由存在于植物体中的纤维聚合物所生成的）为特征的，在没有降解作用时，它既不溶解也不挥发。

可以查到一些优异的关于煤的结构特征的评述文章。为了深入了解这个主题，请查阅这些文献。在下面一些段落里将集中谈煤的含硫部分的结构。并将在了解硫的微观世界有必要时才涉及到整个体系。

一、化 学 结 构

1. 煤的有机基体

吉文 (Given) 曾为煤的有机基体提出了一个显然是假想的模型 (图2-1)，它包括 9, 10-二氢蒎型的亚甲基桥，还包括苯基吡啶，苯基醌和苯草酚酮之类的芳烃结构作为主要组成部分，也包括诸如环己酮，环己烷之类的非芳烃结构。这个模型的主要特点是包括由两个亚甲基键连结的芳核。

这种结构是以光谱分析和碳氢比的数据，以及煤同溴和氧的