

高硫煤不同气氛温和热解过程中含硫组分 释放规律的实验研究

张成, 李婷婷, 夏季, 陈刚

(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

Experimental Research on the Releasing Characteristics of Sulfur-containing Gases in High-sulfur Coal Under Different Atmospheres During Mild Thermal Upgrading

ZHANG Cheng, LI Tingting, XIA Ji, CHEN Gang

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei Province, China)

ABSTRACT: Mild thermal upgrading before coal utilization is an efficient method for sulfur removal as well as the quality upgrading. Two coal samples with high sulfur content from Guizhou province were selected to investigate the releasing mechanism of different forms of sulfur under different atmospheres during mild thermal upgrading. The study shows that sulfur in coal can be divided into three types: unstable organic sulfur, pyrite sulfur and stable organic sulfur. Small amount of oxygen in the carrier gas can significantly improve the release amount of SO₂ in coal especially for the pyrite sulfur. The breaking of C-C and C-S bonds during thermal upgrading is observed to have different selectivity for different oxygen contents. The study indicates that 4% O₂-N₂ low oxidizing atmosphere and 400 °C is the optimal working condition for mild thermal upgrading before combustion.

KEY WORDS: pre-combustion; mild thermal upgrading; sulfur removal; low oxidizing atmosphere

摘要:温和热解是一种煤燃烧前有效的脱硫方法和提质手段。该文在前期研究的基础上,进一步研究了2种贵州省高硫煤在不同气氛温和热解过程中煤中含硫气体的释放行为及机制。研究表明,根据温和热解过程中的释放温度由低至高可把煤中硫分为3类:不稳定有机硫、黄铁矿硫和稳定的有机硫。微氧化性的热解气氛可有效提高温和热解的脱硫效率,特别有利于对黄铁矿硫的脱除。研究还表明,不同的氧化性

气氛对于煤中C-S键和C-C键的断裂具有选择性,综合脱硫效率和热值损失分析,发现4%O₂-N₂的微氧化性气氛下,400 °C的热解温度为最佳的燃烧前温和热解脱硫条件。

关键词: 燃烧前; 温和热解; 脱硫; 微氧化性气氛

0 引言

煤炭资源在利用过程中产生SO_x、NO_x以及痕量有害元素汞的排放对人类的生存环境带来了极大的危害,已成为当今社会关注的热点话题。对煤在能源利用过程中产生的SO_x、Hg等污染物的控制已经势在必行^[1-2]。煤在燃烧前的温和热解又可称为“温和气化”,是把煤在相对较低的温度下隔绝空气加热,煤中的水分被蒸发脱除,同时煤在低温下热分解产生的挥发性物质也会释放出来。对于水分较高的低质煤来说温和热解过程是一种煤燃烧前的提质方法,由于脱除了低质煤中的水分和部分挥发分,可使煤的单位热值升高,热稳定性加强。

国内外研究已有报道,煤在温和热解过程中煤中的有害污染元素硫以及易挥发的有毒重金属汞会在此过程中释放得以脱除^[3-5]。笔者的前期研究表明^[6],在500 °C的温和热解温度下最高可达到90%的脱汞率和85%以上的脱硫率。煤的温和热解脱硫过程受到热力学和动力学的双重影响,而且煤中硫的存在形态、热解气氛、热解温度、反应器类型等因素也显著影响着脱硫效果。

本文在前期工作的基础上,利用红外烟气分析仪对不同气氛下温和热解过程中释放的含硫气体

基金项目: 国家自然科学基金项目(51006042, 50721005); 广东省教育部产学研结合项目(2009B090300304)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (51006042,50721005); Fair of Science and Technic Achievements Resulted from Cooperation of Industry, Education and Academy in Guangdong Province (2009B090300304)。

组分进行测定, 进一步探讨煤中不同形态硫在不同气氛下热解过程中的释放机制。

1 实验部分

1.1 煤质分析

研究煤样为来自贵州六枝(LZ)和遵义地区(ZY), 为典型的高汞高硫煤。煤样经逐级粉碎、缩分后, 研磨过 200 目筛, 干燥装瓶备用。工业分析由美国 Leco 公司的 MAC-500 工业分析仪进行测定。元素分析使用德国 Elementar 公司 Vario 元素分析仪进行测定, 结果见表 1、2。

表 1 煤样工业分析结果

Tab. 1 Proximate analysis of coal samples

煤样	工业分析/%				低位热值/ (kJ·kg ⁻¹)
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _{ad}	
LZ	1.3	31.4	21.6	53.1	23,354
ZY	1.2	23.3	13.3	65.7	26,164

注: LZ 为六枝煤; ZY 为遵义煤。

表 2 煤样元素分析结果

Tab. 2 Ultimate analysis of coal samples

煤样	元素分析/%				
	C	H	O	N	S
LZ	57.7	3.0	2.3	1.0	3.7
ZY	66.1	2.2	0.5	0.6	6.3

1.2 煤中硫形态分析

利用 ASTM 标准分析煤中形态硫方法(ASTM D2492—1990), 本文对 2 种煤样中硫的形态进行了分析(见表 3), 结果表明, LZ 中的硫绝大多数来自硫铁矿硫, 而 ZY 中的硫绝大多数来自煤中的有机硫。

表 3 煤样中各种形态硫的含量

Tab. 3 Analysis of sulfur forms in LZ and ZY coal samples

煤样	%			
	全硫	硫化铁硫	有机硫	硫酸盐硫
LZ	3.65	2.02	1.22	0.41
ZY	6.27	1.48	4.65	0.14

1.3 不同气氛下温和热解试验

煤样的温和热解试验台的加热装置采用水平管式炉, 试验台结构如图 1 所示。管式炉炉内刚玉加热管直径 5 cm, 长度为 75 cm, 升温速率可控为 0.01~20 °C/min, 炉内最高温度可达 1 200 °C。每次试验称取 1 g 煤样(样品粒径<250 μm), 放入槽型坩锅样品池内。炉内温度预热到实验设定温度后, 把装有煤样的坩锅置于水平炉入口处, 密封严密, 通载气 5 min, 用于赶尽管式炉内残留的空气。载气流速设定为 1.5 L/min, 通过改变流量计控制氧气和

氮气的流量改变载气成分, 从而改变热解气氛。残留空气被赶尽后, 把坩锅推入水平炉中心, 热解一定的时间后, 然后把坩锅拉到水平炉出口处, 冷却至室温后立即取出称量装瓶密封备用。实验利用热电偶监测炉内样品池和出口处温度, 保证实际温度和程序设定温度的一致性。实验在 3 种不同的气氛下进行, 分别是: 气氛一, 100%N₂ 气氛(简称 N₂); 气氛二, 4%O₂+96%N₂(简称 4%O₂); 气氛三, 10%O₂+90%N₂(简称 10%O₂)。

热解所产生的气体成分及浓度的在线测定采用的是芬兰 Temet 公司 GASMET DX4000 型便携红外气体分析仪。仪器基于傅里叶变换红外分析原理可在线检测热解过程中的各种气体的释放情况, 仪器工作温度为 180 °C, 采样间隔时间设定为 5 s, 仪器的检出限为 10⁻⁶ 级。H₂S 的浓度利用芬兰 Temet 公司 Kane-May 型 H₂S 分析仪实时测定。

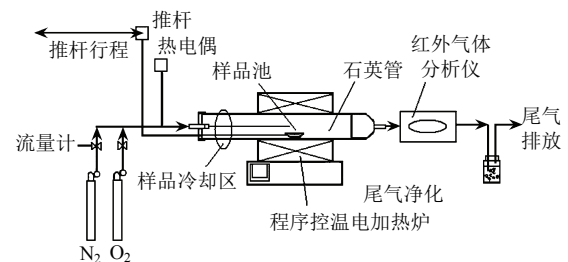


图 1 煤温和热解台架结构简图

Fig. 1 Schematic of the experimental set up used for thermal upgrading

通过测量热解后半焦中硫的含量, 其脱除率由式(1)计算得出

$$M = \frac{M_{\text{coal}} - M_{\text{char}} \times Y}{M_{\text{coal}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_{coal} 为热解前原煤中硫含量; M_{char} 为热解后半焦中硫含量; Y 为热解半焦产率。

2 结果与分析

2.1 不同气氛下热解含硫气体随温度的释放规律

2.1.1 煤热解过程不同含硫气体释放行为

笔者的前期研究^[6]表明, LZ、ZY 两种高硫煤中硫的存在形态的差异导致 2 种煤在热解过程中表现出来的脱硫效率有较大不同, 同时, 微氧化性热解气氛有助于煤中硫的释放脱除。本文将进一步考察氮气和不同的微氧化性热解气氛下 2 种不同煤种在温和热解过程中含硫气体的释放行为, 深入对煤温和热解过程脱硫机制的认识。

通常情况下, 煤在热解过程中一部分硫以

H₂S、COS、SO₂、SO₃、CS₂、CH₃SH 等形式随挥发分一同逸出；还有小部分硫以噻吩官能团、缩合芳基硫化物及大分子硫醇的形式分配在焦油中；其余的硫分则以非挥发性无机硫化物、高度缩合的平面噻吩、芳基硫化物官能团的形式通过化学键与碳结合在一起而停留在半焦中。因为煤中硫的化学形态不同，所以在热解过程中其析出规律也会有所不同^[7-8]。

实验表明，在氮气气氛下热解，含硫组分的释放主要为 SO₂ 和 H₂S，另两种检测出的含硫气体 COS 和 CS₂ 的释放量很少；而在微氧气氛下，通过实验未能检测到 H₂S 气体的释放，因此在氧化性气氛下热解时，含硫气体组分绝大部分为 SO₂。

2.1.2 SO₂ 释放规律

图 2 和图 3 为 LZ 和 ZY 煤在程序升温热解过程中 SO₂ 气体的释放曲线。可以看出，在 3 种气氛下热解过程中煤中 SO₂ 气体的释放发生在 300~700 °C 范围内，在该温度区间内存在 2 个明显的 SO₂ 释放峰，分别位于 370 °C 附近和 560 °C 附近，在 370 °C 附近的释放峰应该为煤中不稳定有机硫的释放，而在 560 °C 附近的释放峰应该为煤中黄铁矿分解产生的 SO₂ 的释放峰。在氮气气氛下 2 个峰不明显，呈双肩峰形式，这主要是由于在 370~560 °C 之间黄铁矿的分解峰和不稳定有机硫的释放峰相重

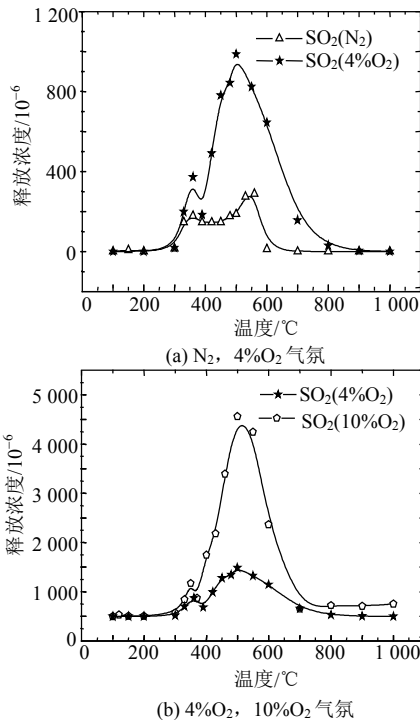


图 2 LZ 煤不同气氛下热解 SO₂ 释放规律
Fig. 2 SO₂ releasing from LZ coal by thermal upgrading under different atmospheres

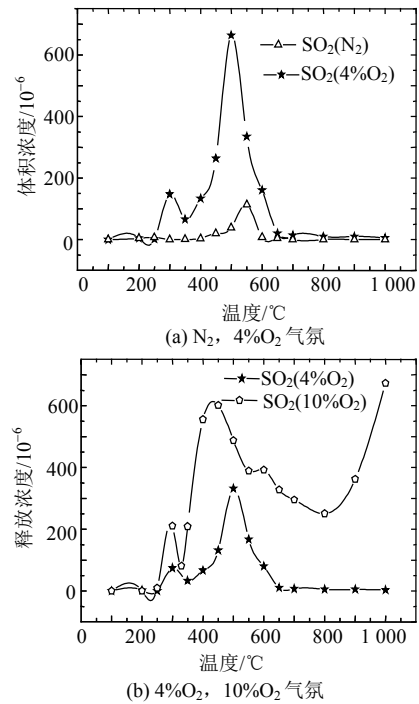


图 3 ZY 煤不同气氛下热解 SO₂ 释放规律

Fig. 3 SO₂ releasing from ZY coal by thermal upgrading under different atmospheres

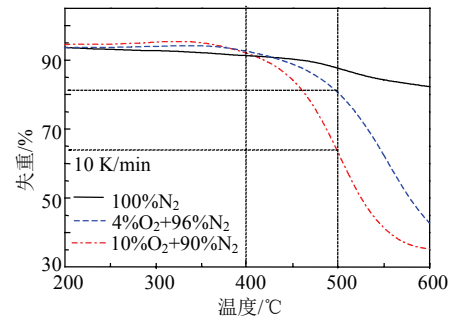


图 4 LZ 煤不同气氛下热解失重曲线
Fig. 4 Weight loss for LZ coal under different atmospheres

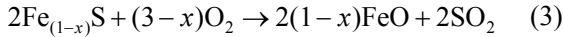
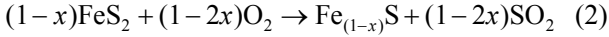
合叠加的结果。

通过不同热解气氛下 2 种煤 SO₂ 的释放规律，可以得知：

- 1) 在微氧化性气氛下 SO₂ 的释放量明显较氮气气氛显著提高，尤其是黄铁矿分解产生的 SO₂ 释放峰明显较氮气气氛有显著增强；
- 2) 随着氧浓度的进一步提高，SO₂ 的释放量进一步增大，在 10% 的氧气浓度下 SO₂ 的释放量较 4%O₂ 气氛有显著提高，但 500 °C 以上热解半焦产率却大大降低，图 4 中的 TG 曲线显示，500 °C 温度下，10% 氧气浓度半焦产率下降至 65% 以下；
- 3) 微氧化气氛下黄铁矿分解峰的出现较氮气气氛下略有提前，2 种煤 4%O₂ 气氛下黄铁矿分解峰位于 510 °C 左右，在氮气气氛下则位于 560 °C 左

右，大约提前了 50 °C。

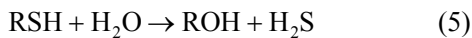
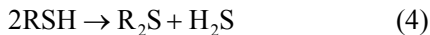
有关文献^[9]报道，在氧气浓度较低的情况下，黄铁矿在微氧气氛下热解过程中和氧气的反应可做以下的描述：



4) 与 LZ 煤不同，实验发现 ZY 煤 10%O₂ 气氛下在 800 °C 以上的高温下仍有大量的 SO₂ 释放出来，而在氮气气氛和 4%O₂ 微氧化性气氛下未发现高温下的 SO₂ 释放。由此可推测 800 °C 以上的温度下释放的 SO₂ 来源于煤中难分解的噻吩类有机硫，并且该类硫在氮气气氛和微氧化性气氛的环境中在高温下仍无法分解，当氧气浓度达到 10%或以上时，在 800 °C 以上开始分解。这也与 ZY 煤中形态硫分析的结果相吻合。

2.1.3 H₂S 气体的释放规律

通常情况下，煤热解过程中 H₂S 的释放主要在氮气气氛和还原性气氛下产生，而在氧化性气氛热解几乎无 H₂S 生成。从本文的实验结果看来，如图 4 所示，在氮气气氛下热解产生的 H₂S 较氧化性气氛下有明显升高。据文献^[10-12]报道，在氮气气氛热解过程中，硫化氢的产生主要有 2 种途径。一是在 440~560 °C 温度范围内，黄铁矿分解生成 FeS、SO₂、H₂S 和单质硫等中间产物，单质硫和煤中的有机分子中的氢原子相结合进一步生成 H₂S；另一种途径是煤中的有机脂肪硫醇和二硫醚，通过式(4)~(6)的分解反应生成 H₂S，但此反应所需的反应温度较黄铁矿的分解反应温度高。



从图 5 中 LZ 煤在不同气氛下热解 H₂S 的释放情况分析，在氮气气氛下，H₂S 有一大一小 2 个释

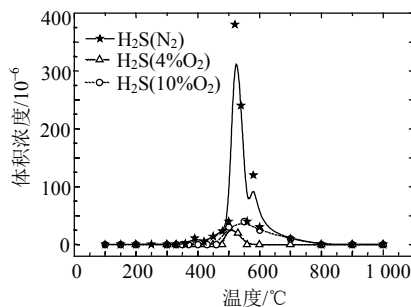


图 5 不同气氛下 LZ 煤热解过程 H₂S 释放情况
Fig. 5 H₂S releasing from LZ coal under different atmospheres

放峰，主要的 H₂S 释放峰出现在 500~550 °C 温度区间，另一个较小的释放峰位于 600 °C 左右。可以看出 H₂S 的位于 500~550 °C 区间内的主要释放峰与 SO₂ 的释放峰位于相同的温度区间，这说明，LZ 煤在氮气气氛下裂解产生的 H₂S 主要来源于煤中黄铁矿的分解释放的 H₂S；而 600 °C 时 H₂S 微小的释放峰则有可能来源于煤中有机脂肪硫醇或二硫醚分解生成的 H₂S。

2.1.4 COS 气体的释放规律

通常认为，煤热解过程中产生的 COS 由黄铁矿本身热解产生的硫与热解气中的 CO 反应形成，或者由黄铁矿本身与 CO 反应直接生成，如式(7)和(8)^[13-15]所示：

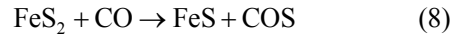
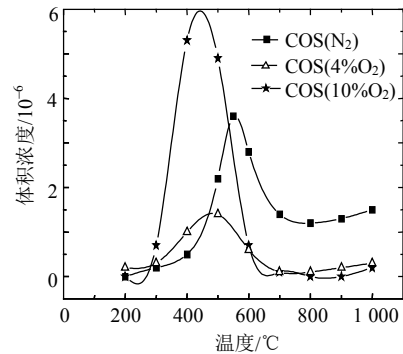
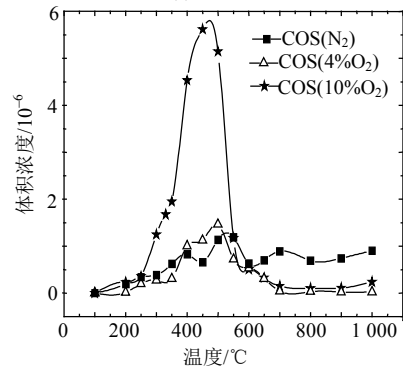


图 6 为不同气氛下 2 种煤 COS 的释放规律。可以看出，在氮气气氛下，COS 的释放峰出现在 550 °C 左右，这与黄铁矿的分解峰温度相同，说明在氮气气氛下释放出来的 COS 符合来自黄铁矿分解产物的结论。然而，随着热解气氛中 O₂ 浓度的增加，COS 的生成量反而减少，且释放温度略有提前，尤其在 LZ 煤中表现得更为明显。这可能是由



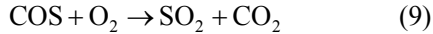
(a) LZ 煤



(b) ZY 煤

图 6 LZ 和 ZY 煤不同气氛下热解 COS 的释放规律
Fig. 6 Releasing rules of COS in ZY and LZ coals by thermal upgarding under different atmospheres

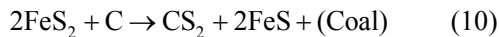
于氧气的存在,使得热解气中 COS 被氧气进一步氧化生成了 SO_2 , 反应如式(9)所示,该反应使得在 $4\%\text{O}_2$ 气氛下 COS 的生成量反而较氮气气氛下减少。



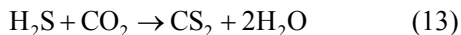
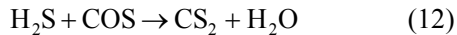
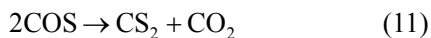
随着氧气浓度的进一步增大,当氧气浓度达到 10% 时, COS 的释放量又有明显的上升趋势,分析这种情况主要是由于氧气浓度的升高,使得煤中 C-C 键的断裂数量增大, CO 的生成量也大大提高,从而形成反应(7)、(8)和(9)的竞争,而 CO 的大量产生使得 2 个反应形成以反应(7)、(8)为主要反应的趋势,因此导致了 COS 的释放量的进一步增大,同时由于氧气的存在可在一定程度上降低 FeS_2 的分解温度,所以 COS 释放量在 $10\%\text{O}_2$ 的气氛下有提前的趋势。

2.1.5 CS_2 气体的释放规律

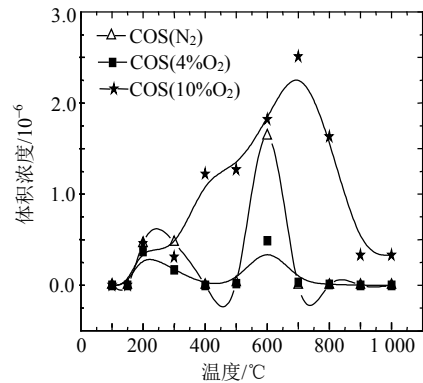
有文献认为,关于 CS_2 的生成,是缘于煤中黄铁矿与 C 发生的如下反应^[16]:



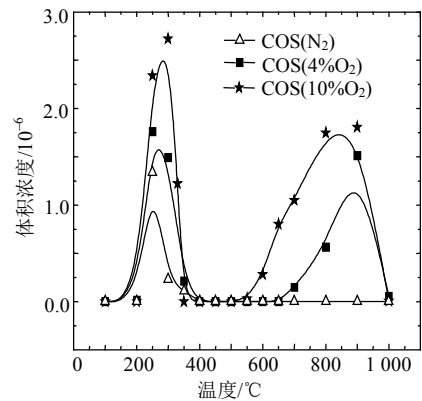
从本文的实验结果分析,如图 6 所示。对于 LZ 煤, CS_2 的释放主要发生在 250 和 600 $^\circ\text{C}$ 两个温度区间,其中 600 $^\circ\text{C}$ 释放出的 CS_2 可理解为上式(10)的反应产物,该温度区域是黄铁矿的分解温度范围,同时也和 LZ 煤中黄铁矿的含量较高相吻合。对于 250 $^\circ\text{C}$ 低温下 CS_2 的释放峰,这可能是来源于气相中的二次反应的生成物,有以下几种可能的反应,由于在该温度区域内,实验未能检测到 H_2S 气体,因此 CS_2 的形成极有可能是由二次反应(11)~(13)所形成的^[17]。



对于 ZY 煤来说,实验过程中未能在 600 $^\circ\text{C}$ 左右的温度区间检测到 CS_2 的生成,这说明 ZY 煤中的 CS_2 的释放与黄铁矿的关系不大,而在高温 800 $^\circ\text{C}$ 以上区域,在氧化性气氛下,测到了 CS_2 的释放,且随着氧化性气氛的提高,释放的量增大,说明这部分的 CS_2 是由于高温下的煤中难分解的噻吩类有机硫的分解产生的,这与 ZY 煤中高温下 SO_2 的释放的机制一致。而对于低温区域释放的 CS_2 ,则与 LZ 煤中该温度区域的形成机制相同,氧气的增大带来 COS 释放量的提高,也相应使得二次反应生成的 CS_2 的量增大。



(a) LZ 煤



(b) ZY 煤

图7 LZ和ZY煤不同气氛下热解 CS_2 释放情况
Fig. 7 Releasing rules of CS_2 in LZ and ZY coals by thermal upgrading under different atmospheres

2.1.6 煤中硫热解后释放分布

为了分析煤中硫分在热解后烟气、半焦以及焦油中的分布规律,对图 2—6 中的含硫气体进行积分,累加可求得热解释放到气态中的全硫含量;同时测定热解后半焦中的硫含量。由于实验中热解后产生的焦油附着在管壁,不利于收集,因此本文焦油中的硫含量是由原煤中全硫含量根据质量平衡差减半焦及焦油中的硫含量得到。分别比较了热解终温在 600 和 1000 $^\circ\text{C}$ 时煤中硫热解后的分布情况,表 4 中的数值表示煤热解后烟气、半焦、焦油中的硫占原煤中全硫的百分比。

从表 4 的结果可以看出,2 种煤在热解后煤中硫的分布有明显不同,这主要与 2 种煤中硫的存在形态不同有关。600 $^\circ\text{C}$ 时,氧化性气氛下分布在半焦中的硫较氮气气氛下明显降低,尤其是 LZ 煤,由氮气气氛下的 83% 下降到 $4\%\text{O}_2$ 氧化性气氛下的 21%,说明氧化性气氛对煤中黄铁矿硫的释放有明显促进作用,进一步证实了本文前期的研究工作中的结果^[6]。而 ZY 煤在 $4\%\text{O}_2$ 的氧化性气氛下 600 $^\circ\text{C}$ 时仍有 60.9% 的硫存在于热解半焦中,然而当

表 4 不同热解气氛下煤中硫在热解后的分布
Tab. 4 The distribution of sulfur after thermal upgrading under different atmospheres %

煤样	组分	终温/℃	N ₂	4%O ₂	10%O ₂
LZ 煤	烟气	600	15.5	50.4	65.5
		1000	17.2	56.4	72.8
	半焦	600	83.0	21.0	12.1
		1000	80.4	5.3	4.1
	焦油	600	1.5	28.6	22.4
		1000	1.4	38.3	23.1
ZY 煤	烟气	600	7.8	14.6	24.3
		1000	8.2	20.5	60.8
	半焦	600	87.9	60.9	55.4
		1000	85.2	54.3	10.7
	焦油	600	4.3	24.5	20.3
		1000	6.6	24.1	28.5

氧气浓度达到 10% 时，随着热解温度的升高，半焦中的硫得以释放，在 1000℃ 终温下半焦中含硫百分比为 10.7%，较 4%O₂ 气氛下大大降低，主要是来源于 ZY 煤中稳定的噻吩类有机硫在高温下的分解。

2.2 不同温度下热解 SO₂ 释放随停留时间变化规律

本文考察了 4%O₂ 微氧气氛下不同温度下定温热解过程中煤中含硫气体的释放随热解时间变化的情况。事实上，在微氧气氛下温和热解过程中硫的脱除主要来源于 SO₂ 的释放，因此本文主要分析了在定温热解过程中 SO₂ 在不同温度下的释放随热解停留时间的变化规律。

图 8 为 LZ 煤在 4%O₂ 气氛下定温热解 SO₂ 的释放曲线，可以看出，随着热解温度的升高，SO₂ 释放的时间提前，在 800℃ 下，热解后 SO₂ 达到最大释放峰的时间为 3 min；500℃ 时为 7.5 min，400℃ 时为 10 min；300℃ 下热解 SO₂ 的释放浓度很小，未出现明显的释放峰。比较 400、500 和 700、800℃ 下 SO₂ 的释放曲线可以看出，700、800℃ 下，SO₂ 在较短的时间内就能急剧释放，但在 10min 以后的释放浓度要明显小于 400、500℃ 下的释放浓

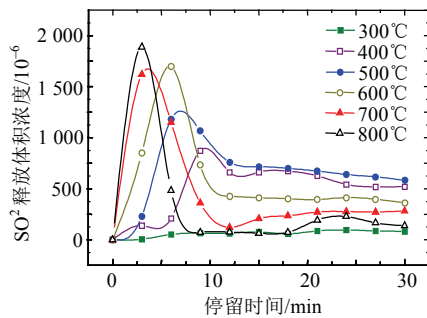


图 8 LZ 煤在 4%O₂ 气氛、不同温度下热解过程 SO₂ 的释放曲线

Fig. 8 SO₂ releasing from LZ coal at different temperatures under 4%O₂-N₂ atmosphere

度。本文的前期试验^[6]表明，LZ 煤在 4%O₂ 气氛下 400℃ 热解就能达到接近 80% 的脱硫率，而随着热解温度的进一步升高，脱硫率的上升不明显。从图 7 的结果来看，热解温度的越高，热解达到最大脱硫率所需的停留时间越短，但同时高温下煤中 C-C 键的断裂越多，热值损失也越大，经济性越差。

2.3 氧气体积分数对 CO/SO₂ 的影响

通过实验研究，发现热解气氛中氧气体积分数的增加有利于煤中 S 在温和热解过程中的释放脱除。这是因为在微量的氧化性气氛下，氧气能够选择性地断裂 C-S 键，使得在较低的热解温度下就能达到较高的脱硫效率。然而，氧气体积分数进一步加大，SO₂ 的脱除率进一步上升，氧气体积分数的增加使得更多的 C-S 键断裂的同时，对煤中 C-C 键的断裂能力也大大增强。导致失重增加，经济性受到了影响^[9,18]。

为了研究氧气体积分数对煤中 C-S 和 C-C 键在不同的热解温度下断裂的影响，本文对热解气体中 CO/SO₂ 的释放体积比进行了分析，主要是因为 C-C 键断裂的主要气态生成物为 CO，而 C-S 键断裂生成的含硫气体组分主要为 SO₂，因此这两种气体的释放比率在一定程度上反应了煤热解过程中 C-S 和 C-C 键的断裂情况。

从图 9 的结果可以看出，N₂ 气氛下在各温度下 CO/SO₂ 均较 4%O₂ 微氧化性气氛下高，说明在微氧化性气氛下，氧气的存在使得更多的 C-S 键形成了断裂，而 4% 的氧气浓度下对 C-C 键的断裂的程度和氮气气氛下相当。而当氧气浓度达到 10% 的时候，CO/SO₂ 的释放比率较氮气和 4%O₂ 气氛下有显著提高，在 300℃ 时的比率最高，这说明 10% 氧气浓度在该温度下就能使煤中的 C-C 键产生大量断裂，而此时对 C-S 键的断裂的影响尚不显著，随着热解温度的升高，CO/SO₂ 的比率下降，说明氧化性气氛下 C-S 键的断裂形成了大量的 SO₂ 释放，但

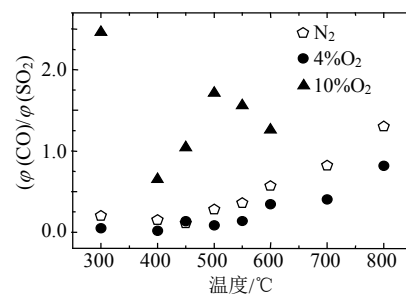


图 9 氧气体积分数对 CO/SO₂ 释放体积比的影响

Fig. 9 Effect of different O₂ volume fractions on the releasing volume of CO/SO₂

相对氮气气氛和 4%O₂ 微氧化性气氛来说, 10%O₂ 的氧化性气氛对 C-C 键的断裂较 C-S 键的断裂更加显著。

以上分析说明, 当热解气氛在氧气浓度为 4%O₂ 的微氧气氛时, 氧气对煤分子中化学键的断裂具有选择性, 即氧首先断裂 C-S 键, 其次断裂 C-C 键, 而当氧气浓度进一步增大到 10%时, 热解过程中氧气对煤分子化学键断裂的选择性发生变化, 大量的 C-C 键在该气氛下会优于 C-S 键断裂, 从而体现出热解半焦失重的增加和热值损失增大。因此, 对于温和热解来说, 4%O₂ 左右的微氧化性气氛为对煤中 S 脱除的最优氧气浓度。

2.4 热解脱硫动力学分析

国内外学者对煤在热解过程中硫化物的释放过程的动力学分析的研究较少, 主要是由于热解过程中各种含硫化合物之间的变化过程非常复杂, 对于他们之间的每种反应来说存在大量的相互关联的参数。为了简化对该过程的动力学分析, 对煤热解脱硫动力学的研究大多采用了总包一级反应模型来描述^[19-20]。

煤热解脱硫的过程可表示为: (Coal-S)→(Gas-S), (Coal-S)表示煤中可生成气相含硫化物的组分; (Gas-S)表示热解生成的某种气相含硫气体。

在本文研究的煤质和实验反应器条件下, 煤热解生成的含硫气体组分大多为 SO₂, 重点针对 LZ 和 ZY 煤在不同气氛下热解过程中 SO₂ 释放的动力学过程进行研究。

生成 SO₂ 的反应速率可表示为

$$d[V_{st}]/dt = k(V_s^* - V_{st}) \quad (14)$$

式中: V_s^* 表示反应终了时逸出的 SO₂ 体积; V_{st} 表示时间 t 时逸出的 SO₂ 体积; k 为反应速率, 服从阿雷尼乌斯定律, $k=A\exp(-E/RT)$, 在程序升温实验下, 升温速率 $\beta=dT/dt$ 。

对式(14)进行化简得到

$$\frac{d[V_{st}]}{V_s^* - V_{st}} = A\exp(-E/RT)dT/\beta \quad (15)$$

对式(15)两边积分, 等式右边采用 Coat-Redfern 法近似, 然后两边取对数整理得

$$\ln(-\ln(\frac{V_s^* - V_{st}}{V_s^*})/T^2) = \ln[\frac{AR}{\beta E}(1 - \frac{2RT}{E})] - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

在反应温度区间内, $2RT/E \gg 1$, 因此(16)可简化为

$$\ln(-\ln(\frac{V_s^* - V_{st}}{V_s^*})/T^2) = \ln(\frac{AR}{\beta E}) - \frac{E}{RT} \quad (17)$$

在式(17)左边对 $1/T$ 作图, 从斜率可求出热解脱硫的表观活化能, 截距可求出指前因子。表 5 为计算得出的 2 种煤在不同气氛下热解过程的不同温度区间的脱硫动力学相关参数。

表 5 LZ 和 ZY 煤中热解脱硫动力学参数

Tab. 5 Kinetic parameters of pyrolysis desulfurization of LZ and ZY coals

煤样	气氛	温度区间/ °C	指前因子 $S^{-1}/10^5$	表观活化能/ (kJ/mol)	R^2
LZ	N ₂	300~450	0.8	52.32	0.932 5
		450~650	4.3	79.41	0.972 6
		800~1000	—	—	—
	4% O ₂	300~450	3.3	29.83	0.927 1
		450~650	6.7	41.27	0.978 4
		800~1000	—	—	—
	10% O ₂	300~450	7.6	27.93	0.943 4
		450~650	5.4	59.93	0.988 8
		800~1000	—	—	—
ZY	N ₂	300~450	1.2	43.10	0.971 2
		450~650	4.2	70.85	0.994 7
		800~1000	—	—	—
	4% O ₂	300~450	1.4	30.01	0.997 2
		450~650	4.0	58.55	0.986 8
		800~1000	—	—	—
	10% O ₂	300~450	3.5	23.32	0.986 0
		450~650	5.8	33.00	0.974 8
		800~1000	10.2	203.15	0.960 5

从表 5 的活化能的计算结果可以看出, 热解各温度段的活化能有一定的差异, 说明不同的温度段内含硫气体热解释放的来源不同, 300~450 °C 温度段可视为煤中易分解的有机硫的释放阶段, 450~650 °C 温度段可视为煤中黄铁矿硫的分解阶段; 800~1000 °C 温度段为煤中难分解的噻吩类有机硫的释放。

比较不同气氛下各温度段的活化能可以看出, 4%O₂ 的微氧化性气氛和氮气气氛相比, 能在低温段明显降低热解脱硫的活化能, 但氧气分数的继续增大在同样的温度段内没有明显使得活化能降低, 10%O₂ 气氛下在 450~650 °C 温度段的活化能反而较 4%O₂ 气氛下略微升高, 这可能是由于氧气分数的增大引起了部分有机硫分解的结果。

3 结论

1) 在氮气气氛下, 热解烟气含硫组分主要为 SO₂ 和 H₂S。在微氧化性气氛下, 含硫气体组分绝大部分为 SO₂。煤中不稳定有机硫的释放峰在 370 °C 附近, 而黄铁矿分解产生的 SO₂ 的释放峰在

560 °C 附近。微氧气氛下黄铁矿分解峰的出现较氮气气氛下约提前 50 °C。800 °C 以上的温度下释放的 SO₂ 来源于煤中难分解的噻吩类有机硫, 并且该类硫在氮气气氛和微氧化性气氛的环境中高温下仍无法分解, 当氧气浓度达到 10% 或以上时, 在热解温度 800 °C 以上开始分解。

2) 在 4%O₂ 的微氧气氛下, 氧气对煤分子中化学键的断裂具有选择性, 即氧首先断裂 C-S 键, 其次断裂 C-C 键。当氧气浓度达到 10% 时, 热解过程中氧气对煤分子化学键断裂的选择性发生变化, 大量的 C-C 键在该气氛下会优于 C-S 键断裂, 从而体现出热解半焦失重的增加和热值的大量损失。

3) 4%O₂ 的微氧化性气氛在 400 °C 温度范围内对煤中硫的释放有最明显的促进作用, 当热解温度高于或低于该温度范围时, 微氧气氛对硫的释放的促进作用不明显, 热解能量损耗分析表明该热解条件下半焦热值损失较小。因此, 对于温和热解来说, 含氧 4% 左右的微氧化性气氛在 400 °C 热解温度下对煤中 S 的释放脱除最有利。

4) 比较热解过程中不同温度段脱硫活化能发现, 在 300~450 °C 温度段的脱硫活化能最小, 450~650 °C 其次, 800~1000 °C 的活化能最大, 因此说明煤中不同形态硫在热解过程中活化能大小为“难分解的有机硫” > “黄铁矿硫” > “易分解的有机硫”。4%O₂ 的微氧化性气氛在低温段的脱硫活化能较氮气气氛低, 说明微氧气氛下煤中含硫化合物的分解释放更容易进行。

致 谢

感谢加拿大阿尔伯塔大学化工材料系 Zhenghe Xu 教授对本文的指导和帮助。

参考文献

- [1] U. S. EPA. A study of hazardous air pollutant emissions from electric utility steam generating units: final report to congress, EPA-453/R-98-004a[R]. Washington, DC: U.S. Government Printing Office: 1998.
- [2] 徐明厚, 郑楚光, 冯荣, 等. 煤燃烧过程中痕量元素排放的研究现状[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(10): 33-38.
Xu Minghou, Zheng Chuguang, Feng Rong et al. Overview of trace elements research in coal combustion process[J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 21(10): 33-38(in Chinese).
- [3] 刘粉荣, 李文, 李保庆, 等. 氧化性气氛下流化床中煤的热解脱硫及硫的分布[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4): 404-407.
Liu Fenrong, Li Wen, Li Baoqing, et al. Sulfur removal and its distribution during coal pyrolysis in fluidized bed reactor under oxidative atmospheres[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4): 404-407(in Chinese).
- [4] Minami W, Xu Z, Kim H. Mercury removal characteristics during thermal upgrading of fractionated alberta subbituminous coal [J]. Energy Fuels, 2007, 21(6): 3607-3611.
- [5] Iwashita A, Tanamachi S, Nakajima T, et al. Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of mercury [J]. Fuel, 2004, 83(6): 631-638.
- [6] 张成, 曹娜, 邱建荣, 等. 煤燃烧前温和热解汞和硫的释放特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(20): 35-40.
Zhang Cheng, Cao Na, Qiu Jianrong, et al. Study on mercury and sulfur releasing characteristics during mild thermal upgrading before coal combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(20): 35-40(in Chinese).
- [7] Gryglewicz G, Jasienco S. The behavior of sulfur forms during pyrolysis of low-rank coal[J]. Fuel, 1992, 71(11): 1225-1229.
- [8] Miura K, Mae K, Shimada M, et al. Analysis of formation rates of sulphur-containing gases during the pyrolysis of various coals[J]. Energy Fuels, 2001, 15(3): 629-636.
- [9] Thorpe A N, Senfile F E, Alexander C C, et al. Oxidation of pyrite in coal to magnetite[J]. Fuel, 1984, 63(5): 662-668.
- [10] Levy J H, White T J. The reaction of Pyrite with Water Vapour[J]. Fuel, 1988, 67(10): 1336-1339.
- [11] Sugawara K, Kamoshita T, Tkiyo Y, et al. Dynamic behavior of sulfur forms in rapid pyrolysis of density-separated coals[J]. Fuel, 1994, 73(7): 1224-1228.
- [12] 赵金成, 胡旭东, 高晋生. 煤热解中有机硫的变化[J]. 煤炭转化. 1993, 16(2): 77-81.
Zhao Jincheng, Hu Xudong, Gao Jinsheng. Study on the variation of organic sulfur in coal by pyrolysis[J]. Coal Conversion, 1993, 16(2): 77-81(in Chinese).
- [13] Calkins W H. Investigation of organic sulfur-containing structures in coal by flash pyrolysis experiment[J]. Energy&Fuels, 1987, 1(1): 59-64.
- [14] Badi M F, Searoni A W, Jenkins R G. Distribution of sulfur during coal pyrolysis in a high pressure entrained-flow reactor[J]. Preprints Paper of ACS Fuel Chemistry Division, 1988, 33(1): 265-273.
- [15] Montano P A, Vaishnav P P, King J A. Mossbauer study decomposition of Pyrite in hydrogen[J]. Fuel, 1981, 60(8): 712-717.
- [16] Kunii D, Levenspiel O. Fluidization Engineering[M]. Second Edition. Newton, MA: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [17] Oh M S, Burnham A K, Crawford R W. Evolution of sulfur gases during coal pyrolysis[J]. Preprints Paper of ACS Fuel Chemistry Division, 1988, 33(1): 274-284.
- [18] 郭崇涛. 煤化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 82-95.
Guo Chongtao. Coal Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1996: 82-95(in Chinese).
- [19] Yergey A L, Lampe F W, Vestal M L, et al. Nonisothermal kinetics studies of Hydrodesulfurization of coal[J]. Industry and Engineering Chemistry Process Design Develop, 1974, 13(3): 233-240.
- [20] Garcia-Labiano F, Hampartsoumian E, Williams A. Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal[J]. Fuel, 1995, 74(7): 1072-1079.



张成

收稿日期: 2010-10-02。

作者简介:

张成(1980), 男, 湖北武汉人, 博士后, 研究方向为燃煤污染物排放与控制, chengzhang@mail.hust.edu.cn;

陈刚(1965), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤粉燃烧理论及技术, 燃煤污染物排放与控制, 本文通讯作者, gangchen@mail.hust.edu.cn。

(责任编辑 车德竞)