

高硫煤热解部分气化过程中硫的变迁行为

李斌,曹晏,张建民,黄戒介,王洋,陈富艳(中国科学院山西煤炭化学研究所能源环境工程室,太原 030001, E-mail: libin@sxicc.ac.cn)

摘要:针对 3 种不同煤阶的高硫煤,分别在固定床反应器中考察其固定升温速率下原煤热解和半焦在不同温度下的水蒸气部分气化过程中的硫变迁行为.研究过程分为热解和部分气化 2 个子过程.结果表明,热解过程中大同、义马和西山煤总脱硫率分别为 41%、42.5%和 23.1%,其过程中 FeS_2 完全转化为 FeS ,不稳定的有机硫部分析出,硫从固相中的脱除大于碳的转化,硫在气相中得到富集;在部分气化过程中,对于大同和西山煤,半焦中硫含量可有效降低,脱硫率分别提高 26.47%和 19.37%,其中无机硫化物(FeS)易于气化析出,其析出程度随温度升高而增大.但对义马煤焦部分气化结果证实:在 700℃气化时,总脱硫率可提高 24.60%,在高于 700℃气化时,有利于碱土金属与 H_2S 反应进行,同时由于碳骨架的气化速度加快,降低了其有机质对灰分固硫行为的传质阻力,所以灰分中碱土金属的固硫作用增强,使得半焦中硫含量增加,脱硫率与碳转化率的差值下降,不利于硫的脱除.

关键词:煤热解;预脱硫;部分气化;形态硫

中图分类号:TQ546.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)02-06-0606

Transformation of Sulfur Forms during Coal Pyrolysis and Partial Gasification in a Fixed Bed Reactor

Li Bin, Cao Yan, Zhang Jianmin, Huang Jiejie, Wang Yang, Chen Fuyan (Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China E-mail: libin@sxicc.ac.cn)

Abstract:The development of various process to the pre-desulfurization of coal was drawn more attention. In present study, the transformation of sulfur forms of three different ranks high sulfur coals during coal pyrolysis and partial gasification were investigated in a fixed bed reactor. The sulfur and carbon content analysis of original coal and coal char produced were determined by LECO SC-444 and wet chemical analysis according to Sugawara's method. The results showed that half of inorganic sulfur and partial of organic sulfur were removed during coal pyrolysis. And the sulfur removal was much more than carbon during pyrolysis process; and the sulfur in the coal char, especially the sulfide sulfur was removed completely during partial gasification process for both Datong coal and Xishan coal, the degree of sulfide sulfur removal could be increased with increasing temperature. At the same time, the results of Yima coal showed that the effect of fixed sulfur by alkaline metals increased when the temperature was higher than 700℃, which attribute to the increase of the fixed sulfur reaction rate and the decrease of mass-transfer limitation.

Keywords:coal pyrolysis; pre-desulfurization; partial gasification; sulfur forms

煤的含硫量随煤源而异,其中部分硫含量为 1%~3%,按其形态分为无机硫和有机硫 2 大类:无机硫主要包括黄铁矿和硫酸盐硫,或极少量单质硫,大部分是以黄铁矿硫的形式存在.煤中黄铁矿分布不均匀,大多数聚集形式存在的黄铁矿硫可根据其与煤质密度或表面性质差异通过物理洗选法脱除,高者可达 50%~80%的脱硫率;但对于散布于煤体中的黄铁矿硫,则效率很低;煤中有机硫又常分为噻吩硫和非噻吩硫,噻吩硫在有机硫中比例随煤阶增高而增

加,其性质稳定,在温和热解条件下难于析出^[1,2].热化学方法可有效脱除黄铁矿硫和性质活泼的有机硫,其中热解部分气化^[3-7]是一种易于实现且廉价的脱硫技术.其过程是首先对高硫煤进行热解部分气化,使原煤中易于进入气相的硫分热解气化析出,并在此后用廉价的脱硫剂将富集在气相的硫固定,过程中产生低

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(G1999022105)
作者简介:李斌(1976~),男,河南开封人,博士研究生.
收稿日期:2002-05-02;修订日期:2002-07-04

硫的半焦作为低硫的燃料送入电站的粉煤锅炉或常规的工业锅炉中燃烧.此过程总体经济性和环境友好性优于常规的烟道气脱硫技术.

本实验针对 3 种不同煤阶的高硫煤,在固定床反应器中分别考察高温热解及热解后半焦在不同温度下水蒸气部分气化过程中其形态硫变迁行为及其规律,为部分气化预脱硫的洁净燃煤工艺的开发提供基础支持.

表 1 原煤和热解半焦的工业分析与元素分析

Table 1 The proximate and ultimate analysis of coal and char

煤种	工业分析/ %			元素分析/ %				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	S _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad} (diff.)	N _{ad}
大同原煤	4.01	14.87	24.8	1.48	66.01	4.19	8.61	0.83
大同半焦 1	0.96	19.60	2.32	1.15	75.57	1.00	1.09	0.63
大同半焦 2	0.53	20.13	1.62	1.20	75.33	1.02	0.88	0.91
西山原煤	0.96	10.28	13.41	2.39	79.42	3.68	2.25	1.02
西山半焦	0.57	11.47	1.89	2.05	82.09	1.02	1.91	0.89
义马原煤	9.28	13.13	31.22	4.27	57.25	4.23	11.01	0.83
义马半焦	0.8	18.49	2.74	3.35	74.48	1.19	0.89	0.8

表 2 原煤和热解半焦形态硫和热值分析

Table 2 The sulfur forms and its calorific value of Datong coal and char

煤种	S _{t ad} / %	S _{s ad} / %	S _{p ad} / %	S _{sulfide ad} / %	S _{org ad} (diff.) / %	CV/ MJ·kg ⁻¹
大同原煤	1.48	0.00	0.89	0.00	0.59	27.84
大同半焦 1	1.15	0.00	0.05	0.558	0.542	26.06
大同半焦 2	1.20	0.00	0.03	0.546	0.642	
西山原煤	2.39	0.07	0.57	0.00	1.75	32.15
西山半焦	2.05	0.05	0.02	0.335	1.69	29.25
义马原煤	4.27	0.00	3.63	0.00	0.91	
义马半焦	3.35	0.00	0.20	2.078	1.072	

表 3 原煤中灰分分析/ %

Table 3 The composition of ash in coals/ %

煤种	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
大同	51.19	23.67	11.91	4.79	2.33	1.18	0.83	1.61	1.23	0.73
西山	44.55	25.72	13.38	10.28	1.82	0.98	0.65	0.58		0.08
义马	15.71	9.53	39.50	17.61	1.72	1.04	11.30	0.84	1.98	0.31

1.2 实验方法和过程

本实验将热解部分气化过程分解为煤热解和半焦部分气化 2 个阶段分别考察过程中硫变迁规律和其对总硫析出的贡献(图 1).

1.2.1 热解过程

一定量的原煤在 30 °C/ min 加热速率、N₂

1 实验部分

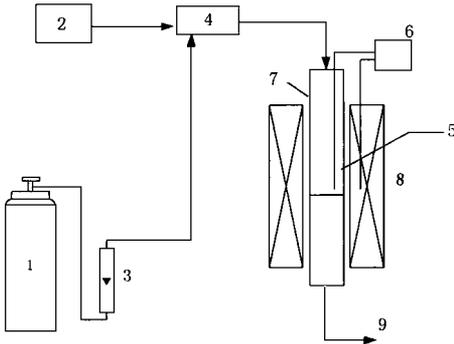
1.1 试验煤种

实验选用了我国 3 种典型高硫煤,产地为山西大同四台矿、山西西山王封矿和河南义马矿,对煤样进行了研磨、筛分并烘干(105 °C, 10h),其平均颗粒粒径均在 230 μm 左右,原煤的工业分析、元素分析、形态硫以及热值分析和灰分及组成列于表 1 ~ 表 3.

气氛下升温至 900 °C 并在此温度下停留 30 min.

1.2.2 部分气化过程

准确称量 2.00 ~ 3.00g 的半焦样品置于固定床中,如图 1 所示,反应器中煤层厚度约为 6 ~ 9 mm;在 N₂ 保护下升温至设定温度,其保护气流量为 0.01 m³/h,炉温由控温仪控制,到达



1. 氮气瓶; 2. 水计量泵; 3. 转子流量计;
4. 水蒸气发生器; 5. 热电偶; 6. 智能控温仪;
7. 固定床反应器; 8. 电炉; 9. 气体分析

图 1 实验装置流程图

Fig.1 The schematic diagram of fixed-bed apparatus

设定温度后,切换为 $0.022 \text{ m}^3/\text{h}$ 的设定气化介质,恒温部分气化一定时间,而后将反应器移出加热炉,迅速在 N_2 保护下降温,卸料并收集半焦产物,称重并计算收率. 气化温度的范围为 $600 \text{ }^\circ\text{C} \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$,间隔为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$; 气化介质为 $40\% \text{ 水蒸气} + 60\% \text{ N}_2$ 混和气体; 固体停留时间为 30 min .

1.3 样品的分析及相关计算

原煤及热解部分气化半焦中总硫和碳含量利用 LECO SC-444 定硫定碳仪测定,形态硫(包括硫酸盐硫、黄铁矿硫)的含量根据(GB/T215-1996)国标方法进行测定,同时对于半焦中无机硫化物^[8](FeS 、 CaS)则利用 HCl 微沸溶解,析出的 H_2S 通过吸收液(醋酸锌和醋酸钠的混合液)吸收,并根据 GB 12211-90 碘量法测定其含量,有机硫的含量则通过差减法获得.

脱硫率(Sulfur Removal, SR)和碳转化率(Carbon Conversion, CC)的计算公式如(1)和(2):

$$\text{SR} = \frac{(MS_0 - mS)}{MS_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{CC} = \frac{(MC_0 - mC)}{MC_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,SR 为总硫脱除率;CC 为碳转化率;M 为样品重量 g; m 为半焦重量 g; S_0 为煤样中含硫量%; S 为半焦中含硫量%; C_0 为煤样中含碳

量%; C 为半焦中含碳量%.

2 实验结果与讨论

热解部分气化预脱硫过程可分解为原煤热解和半焦气化 2 部分,前人^[10-13]在热解硫析出行为的研究方面较为深入,总结出不同煤阶的原煤在热解过程中各种形态硫的变迁规律,而在半焦气化过程硫形态变迁行为的研究较少涉及. 因此对不同煤种热解半焦在不同操作条件下的部分气化反应中半焦形态硫变迁规律进行重点研究,并与热解过程进行比较.

2.1 热解过程中硫的析出行为

原煤热解过程的总硫脱除率、黄铁矿硫脱除率和碳转化率的关系如图 2 所示.

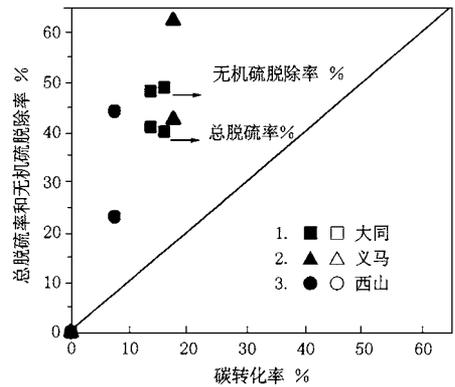
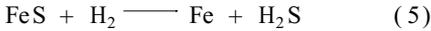
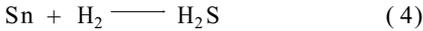


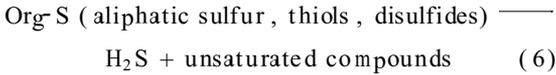
图 2 热解过程总脱除率,黄铁矿脱除率与碳转化率的关系(原煤为基础)

Fig.2 The total sulfur removal and inorganic sulfur removal vs. carbon conversion in pyrolysis process

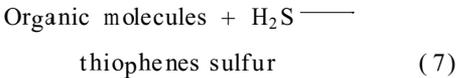
热解半焦分析结果列于表 1 和表 2. 热解过程中大同、义马和西山煤总脱除率分别为 41% 、 42.5% 和 23.1% , 实验表明热解阶段脱硫率远高于碳转化率,无机硫脱除率高于有机硫脱除率. 黄铁矿被完全分解为 FeS , 硫化物的分析(表 2)表明,其中包括 FeS 和矿物质固硫的产物. 对原煤热解、加氢热解过程硫形态的变迁规律的研究指出^[10],煤中部分硫在低于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时就已挥发释放,这是由于在低于此温度时 FeS_2 被完全还原为 FeS 和 H_2S ,而 FeS 是相当稳定的,进一步分解需高温($> 1400 \text{ }^\circ\text{C}$)^[12,13]或高压下加氢热解^[14],只能释放出少量的硫.



不稳定的有机硫也随着挥发分的释放而析出,但有机质的孔结构在 $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 860\text{ }^\circ\text{C}$ 时收缩,由于传质的阻力增加,硫析出难度增加。



而高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,分解生成 Sn 的周围没有足够的活泼氢或是生成 H_2S 在向外扩散的过程中遇到活性有机质则可生成噻吩结构的有机硫;新生成更难于热解析出。



在高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时 H_2S 与矿物质的反应速率加快,在很短的接触时间内即生成硫化物;有机质和矿物质的固硫作用导致煤热解脱硫率的降低。

2.2 部分气化过程中硫的变迁行为

热解半焦是本过程研究的基准样品,可以消除挥发分在半焦部分气化过程中对硫的变迁行为的影响。部分气化过程的操作温度^[5,9]是影响硫变迁行为的重要因素,实验主要考察了 3 种不同半焦在同等停留时间和气氛而不同温度下部分气化过程对其半焦中硫含量以及对脱硫率变化,并分析其过程中硫形态变迁规律。

2.2.1 半焦中硫含量

半焦中硫含量随温度的变化关系列于图 3。从图 3 可以看出,西山半焦中硫的质量分数是随着温度的升高而逐渐下降的,其值从半焦中的 2.05% 降至 1.68%;大同半焦和义马半焦中硫的质量分数具有相似的变化,在随温度的变化过程中,具有最低值,义马半焦的变化更为明显,其变迁机理不相同。大同半焦由热解半焦中的 1.20% 降至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 部分气化较低点 0.7%,而后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时升至 0.75%;义马半焦则从 3.78% 降至 2.25%,而后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 部分气化条件下升至 3.81%。

2.2.2 脱硫率与碳转化率

脱硫率与碳转化率的对应关系列于图 4。半焦部分气化脱硫率与碳转化率的计算是以热解半焦为基准,碳转化率是随着温度的升高而升高的,从图 4 可以看出从左至右,碳转化率数据对应的操作温度分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 4 中对角线为脱硫率与碳转化率相等的界限;在对角线的上方,其操作条件下部分气化过程是有利于预脱硫过程概念的实现,且其脱硫率与碳转化率的差额成为过程优化分析的重要指标。对于西山热解半焦部分气化过程中,在此温度区间内温度的增加有利于加大脱硫率与碳转化率的差别,经计算,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 气化时,半焦脱硫率可达 25.19%,总脱硫率可提高 19.37%;大同半焦则在高温下存在脱硫率增加量低于碳转化率的增加量,其在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 气化更有利于其差值的增加,此时脱硫率达 44.86%,总脱硫率可提高 26.47%。而义马热解半焦则在温度 $> 700\text{ }^\circ\text{C}$ 出现脱硫率的下降,更加不利于硫分的脱除。但在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 气化时有助于脱硫率的提高,此时半焦脱硫率达 42.79%,总脱硫率提高 24.60%。实验表明部分气化预脱硫的实现应针对不同的煤种而采取不同的优化条件。

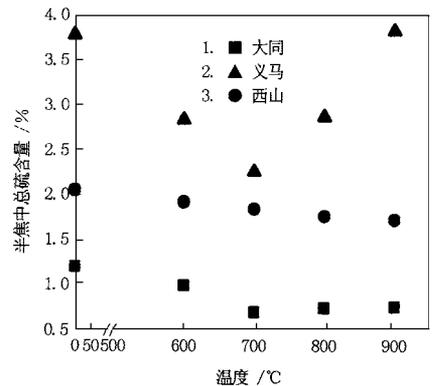


图 3 部分气化过程中半焦的总硫含量随温度变化关系

Fig. 3 Total sulfur in char vs. temperature in partial gasification process

2.2.3 硫形态变迁

煤中各种形态硫分在富氢气氛中易于析出,其中黄铁矿硫基本完全转化为 FeS ,而煤中易分解的有机硫也在热解或加氢热解过程中析

出^[10].近年来,在热解及加氢热解过程中硫析出行为的研究日趋完善.但基于热解后半焦在水蒸气气化过程中各种形态硫分的析出规律研究较少.

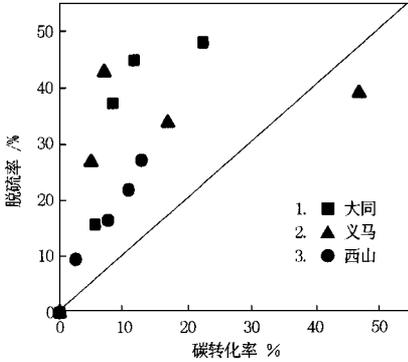


图 4 在不同温度下部分气化过程脱硫率与碳转化率的关系(以热解半焦为基准)

Fig. 4 Sulfur removal vs. carbon conversion at various temperature in partial gasification

热解半焦中的硫形态主要包括稳定性硫化物^[2,8-13]和有机硫.由上述分析可知硫化物主要来源于黄铁矿的分解和矿物质的固硫;有机硫主要来源于稳定存在的噻吩类硫和一些在热解过程中新形成的稳定的有机硫.

图 5 表示不同温度气化半焦中硫化物的含量.图 6 表示 3 种热解半焦在不同温度下气化后所得产物中硫形态的分布,从图 5 看出:大同和西山半焦产品中的硫化物含量随着温度逐渐降低,FeS 在 560 °C ~ 760 °C 水蒸气气化是按反应(8)进行^[9].



而义马半焦产物中的硫含量在 700 °C 时存在最低值,在以后温度范围里随温度升高而呈增加趋势.对比图 4 和图 6 分析可知,西山半焦中有机硫是随着碳骨架的气化而析出,同时硫化物的析出快于碳的气化;大同半焦气化过程硫析出在 800 °C 以下存在同样的规律,而大于此温度后,硫化物气化生成的 H₂S 在析出的过程中要通过有机质向外扩散(由于大同煤为低阶煤,煤种性质相对活泼),当遇到具有活性的有机质时,析出的 H₂S 就形成新的有机硫固定

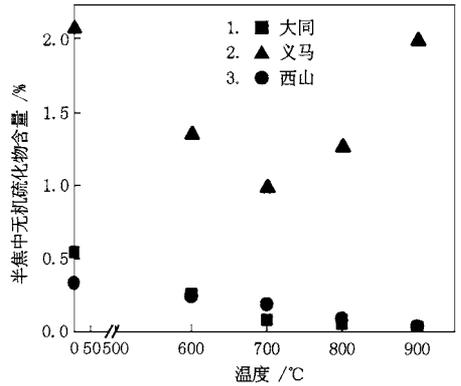


图 5 部分气化过程中半焦的硫化物含量随温度变化关系

Fig. 5 Sulfide sulfur in char vs. temperature in partial gasification process

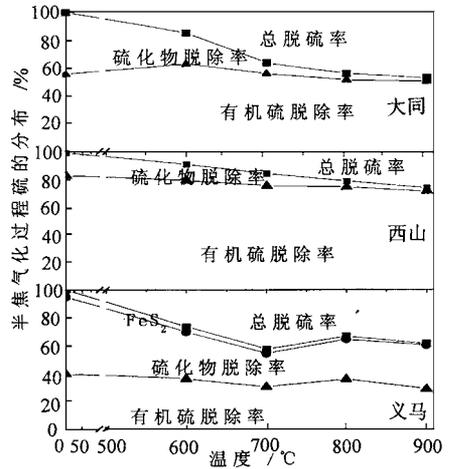


图 6 3 种半焦不同温度部分气化时形态硫分布图(以热解半焦为基准)

Fig. 6 Distribution of sulfur form in partial gasification for three coal chars

下来,在高温下存在脱硫率增加量低于碳转化率的增加量的现象证明过程的可能性(图 4);而义马半焦气化硫析出规律与其他 2 种存在不同的机理,从灰分分析结果可以发现,义马是高无机硫、高钙和高挥发分含量的煤种,其热解半焦中硫化物含有较大比例 FeS 和部分 CaS,同时存在 CaO,其存在形态可能被生成的 CaS 所覆盖,或被有机质所包围.进一步固硫需提高温度加快其反应速率,而且需克服传质阻力.首先,温度的提高,有利于灰分的固硫反应速率提高,其次,在较低的气化温度下,硫化物(主要是

FeS) 可在水蒸气气化中析出, 而此时碳的气化速率低, 灰分周围有机质的存在增加 CaO 的固硫反应的传质阻力, 而当温度升高至 900 °C 时, 碳的气化速率加快, 灰分周围的有机质逐步气化, 使得气化析出的 H₂S 易扩散至 CaO 表面, 从而增强固硫作用. 关于灰分影响和强化传质过程等将在以后研究中完成.

3 结 论

(1) 高温热解过程中, 煤中 FeS₂ 可完全分解为 FeS, 不稳定的非噻吩硫可在热解过程中分解析出, 同时高温下, 活性有机质固硫作用明显.

(2) 在部分气化过程中, 对于大同和西山煤, 半焦中硫含量可有效降低, 其中无机硫化物 (FeS) 易于气化析出, 其含量通常可降至 0.05 %, 其析出程度随温度升高而增大. 但对义马煤焦部分气化结果证实: 在高于 700 °C 气化时, 有利于碱土金属与 H₂S 反应进行, 同时由于碳骨架的气化速度加快, 降低了其有机质对灰分固硫行为的传质阻力, 所以灰分中碱土金属的固硫作用增强, 使得半焦中硫含量增加. 所以对于高黄铁矿硫, 高钙煤可选择较低温度热解部分气化来实现预脱硫的目的, 即预脱硫过程概念的实现应针对不同的煤种而采取不同的优化条件.

(3) 脱硫率与碳转化率的差额是预脱硫过程优化分析的重要指标. 其值的增加, 可以降低半焦中硫含量和碳转化率, 同时增加气态硫在煤气中的富集, 使得煤气中硫分更易处理. 其值在对比图中的表述直观反映其部分气化预脱硫工艺的可行性.

参考文献:

1 Chen Hao-kan, Li Bao-qing, Yang Ji-li, Zhang Bi-jiang.

Transformation of sulfur during pyrolysis and hydrolysis of coal [J]. *Fuel*, 1998, **77**(6): 487 ~ 493.

2 William H Calkins. Investigation of organic sulfur-containing structures in coal by Flash Pyrolysis Experiments [J]. *Energy & Fuel*, 1987, **1**(1): 59 ~ 64.

3 闻望. 流化床煤气化过程中硫化物发生的数学模型 [J]. *同济大学学报*, 1985, (1): 30 ~ 40.

4 曹晏, 张尚武, 李斌等. 阳泉高硫无烟煤热化学法预脱硫的试验考察 [J]. *燃料化学学报*, 2001, **29**(4): 329 ~ 333.

5 李斌, 曹晏, 张建民等. 煤热解和气化过程中硫分析出现规律的研究进展. *煤炭转化*, 2001, **24**(3): 8 ~ 11.

6 Rafael Moliner, Jose V Ibaara, M J Lazaro. Combined pyrolysis combustion cycle: effects of operating condition on sulfur and calorific value distribution in coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 1994, **73**(7): 1214 ~ 1220.

7 Stephen P Middleton, John W Patrick, Alan Walker. The release of coal nitrogen and sulfur on pyrolysis and partial gasification in fluidized bed [J]. *Fuel*, 1997, **76**(13): 1195 ~ 1200.

8 Takuo Sugawara, Katsuyasu Sugawara, Hiroyasu Ohashi. Dynamic behaviour of sulfur forms in hydrolysis of coals [J]. *Fuel*, 1988, **67**(9): 1263 ~ 1268.

9 John H. Levy, Tim J White. The reaction of pyrite with water vapour [J]. *Fuel*, 1988, **67**(10): 1336 ~ 1339.

10 Amir Attar. Chemistry, thermodynamics and kinetics of reaction of sulfur in coal-gas reaction: A Review [J]. *Fuel*, 1978, **57**(4): 201 ~ 212.

11 Cernic-Simic S. A Study of Factors that Influence the Behaviour of Coal Sulfur during Carbonization [J]. *Fuel*, 1962, **41**(2): 141 ~ 151.

12 Grazyna Gryglewicz, Stefan Jasienko. The behaviour of sulfur forms during pyrolysis of low-rank coal [J]. *Fuel*, 1992, **71**(11): 1225 ~ 1229.

13 Grazyna Gryglewicz. Sulfur transformations during pyrolysis of a high sulfur polish coking coal [J]. *Fuel*, 1995, **74**(3): 356 ~ 361.

14 Peter S Maa, C Randall Lewis, Charles E Hamrin Jr. Sulphur transformation and removal for Western Kentucky coals [J]. *Fuel*, 1975, **54**(1): 62 ~ 69.