灰分对高硫煤热解部分气化硫变迁的影响

李斌 ,杜霞茹 ,李庆峰 ,张建民 ,王洋
(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 :采用分步脱除矿物质方法 ,对义马原煤及 HCl , HCl- HF , HCl- HNO_3 处理后煤样 ,分别在固定床反应器中考察了热解部分气化下硫的脱除规律 .结果表明 :一方面在热解过程中原煤及酸处理煤样 H_2S 和 COS 的析出均呈双峰趋势 ,其析出值主要受温度 .原煤中灰分和 HNO_3 氧化作用 ;另一方面 ,在部分气化和酸处理后煤样热解半焦在 600 ℃ ~ 900 ℃范围内硫脱除率可达 50 % ~ 80 % ,800 ℃时 ,无机硫可完全脱除 .而原煤热解半焦总硫 ,无机硫的脱除率在 700 ℃时最大 .气化温度的升高 ,加强了碱性矿物质的固硫作用 ,其结果是 900 ℃气化时 ,总硫和无机硫脱除率降低 .酸处理后有机硫含量基本保持不变 ,其噻吩结构只随碳骨架的气化而析出 .

关键词 :硫 ;热解 ; 部分气化 ;酸处理 ;灰分 ;预脱硫
中图分类号 : TQ546 .1 ; X701 .3 文献标识码 : A 文章编号 :0250- 3301(2004) 01- 0149- 05

The Effect of Minerals on Transformation of Sulfur During Pyrolysis and Partial Gasification

LI Bin , DU Xia- ru , LI Qing- feng , ZHANG Jian- min , WANG Yang
(Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China , E- mail : libin @sxicc .ac .cn)

Abstract : In this study , the effect of acid treatment of Yima coal on predesulfurization during pyrolysis and partial gasification were investigated . The coal was treated with HCl , HCl- HF and HCl- HNO_3 solution , in which different minerals were eliminated . The whole process could be divided into pyrolysis and partial gasification . In pyrolysis process , the evolution of H_2S and COS show two peaks , which were 450 ℃ and 600 ℃ respectively . At high temperature , the amount of H_2S evolution from acid treated coal was markedly increased compared to the raw coal through the elimination of minerals . In the case of HCl- HNO_3 treated sample , the H_2S evolution in the low temperature region , below 500 ℃ , was reduced and the COS evolution in higher temperature region , above 500 ℃ , was increased by the chemical oxidation . In the partial gasification process , the sulfide sulfur removal of acid treated coal char was increased , reached about 100 % at 800 ℃ . The maximum of total and sulfide sulfur removal of parent coal char were 46 .39 % and 52 .97 % at 700 ℃ . Compared to acid treated coal char , the effect of alkaline minerals for fixing sulfur was strengthened with increasing the temperature . The organic sulfur of acid treated coal char was released with carbon gasification , and the value could be constant .

Key words : sulfur ; pyrolysis ; partial gasification ; acid treatment ; minerals ; predesulfurization

煤的燃前热化学法脱硫可有效脱除无机硫和有机硫 ,其中热解部分气化[1 ~ 6]是一种易于实现且廉价的脱硫工艺技术 .其效果依反应条件和煤质而异 ,煤质因素包括硫含量及形态 ,灰分含量及组成 .其中灰分是影响硫在热解部分气化过程中变迁的重要因素 . Oztas[7]研究发现 ,碱性矿物质对热解过程起催化作用 .参与脱硫反应的矿物质一般是煤中的碱性矿物质 ,其与 H_2S 的反应是硫在热解过程滞留在半焦中的主要原因 .在热解 、加氢热解和部分气化过程中灰分与形态硫和有机质之间的作用分析尚不完善[7 ~ 12] .本研究采用分步脱除矿物质方法[7] ,针对义马原煤及 HCl , HCl- HF , HCl- HNO_3 处理后煤样在热解部分气化下硫脱除规律的对比研究 ,探讨热解部分气化过程中不同矿物质对预脱硫的影响 ,以及矿物质 ,形态硫和有机质的相互作用 .

1 实验部分

1 .1 制备样品

实验选用河南义马煤 ,平均颗粒粒径为 230μm 左右 . HCl 处理 :将 1 L 18 % HCl 加入装有 100g 煤样的烧杯中室温下放置 24h ,过滤洗涤干燥后 ,分别取 30g 进行 HF 和 HNO_3 处理 ,其余待用 ; HF 和 HNO_3 处理分别在 40 %和 15 %的溶液中室温放置 24h ,过滤洗涤干燥 .原煤和酸处理后样品的工业分析 、元素分析 、形态硫以及热值分析和灰分组成列于表 1 、表 2 和表 3 .

1 .2 实验过程

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 .实验装置见图 1 .热解过程 :2 .00g 的原煤在 10 ℃/ min 加热速率 、200 mL/ min 的 N_2 气氛下升温至 900 ℃并在此温度下停留 30 min .部分气化过程 :1 .00g 半焦在 N_2

收稿日期 :2002- 11- 03 ;修订日期 :2003- 01- 21
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 .

保护下升温至设定温度,其保护气流量为 166 mL/min,到达设定温度后,切换为 366 mL/min 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,收集,称重并计算收率.气化温度的范围为 600 ℃ ~ 900 ℃,间隔为 100 ℃;气化介质为 40 %水蒸气 + 60 % N_2 混和气体;固体停留时间为 30 min.

表 1 义马原煤和处理后煤样的工业分析与元素分析

Table 1 The proximate and ultimate analysis of Yima coal and acid-treated coals

样品	工业分析(质量分数) / %			元素分析(质量分数) / %				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	S_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}(diff.)	N_{ad}
原煤	7.03	13.25	32.88	3.91	57.75	4.20	13.07	0.79
HCl	0.00	9.24	32.75	3.56	64.8	4.91	16.7	0.79
HCl-HF	0.00	5.23	35.40	4.28	66.2	5.20	18.21	0.88
HCl-HNO_3	0.00	6.73	36.69	2.85	61.4	5.10	23.48	0.84

表 2 原煤和处理后煤样形态硫分析(质量分数) / %

Table 2 The sulfur forms of Yima coal and acid-treated coals

样品	$S_{t,ad}$	$S_{s,ad}$	$S_{p,ad}$	$S_{sulfide,ad}$	$S_{org,ad}$(diff.)
原煤	3.91	0.00	2.88	0.00	1.03
HCl	3.56	0.00	2.40	0.00	1.16
HCl-HF	4.01	0.00	2.91	0.00	1.10
HCl-HNO_3	2.85	0.00	1.31	0.00	1.54

1.3 半焦样品和热解气体分析与相关计算

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)的含量根据国标方法(GB/T215-1996)测定,半焦中无机硫化物(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,而后根据碘量法 GB 12211-90 测定其含量,有机硫的含量则通过差减法获得.热解过程气体通过色谱 FPD 检测器和碘量法结合分析.

表 3 原煤灰分分析

Table 3 The composition of ash in Yima coal

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5
15.71	9.53	39.50	17.61	1.72	1.04	11.30	0.84	1.98	0.31

脱硫率(Sulfur Removal)和碳转化率(Carbon Conversion)的计算公式如下:

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

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

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 结果与讨论

不同的酸处理过程可以阶段性脱除不同的矿物质,从而对热解气化过程产生影响.HCl 处理主要是脱除碱性矿物质,HCl-HF 处理还可脱除酸性粘土类和惰性矿物质,而不能脱除黄铁矿.HCl-HNO_3 处理可脱除碱性矿物质和黄铁矿,从处理后样品的分析可以看出,黄铁矿的脱除不彻底.

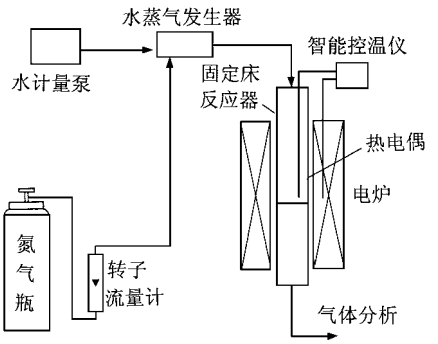

图 1 实验装置流程图

Fig.1 The schematic diagram of fixed-bed apparatus

2.1 热解过程

2.1.1 H_2S 与 COS 析出

图 2 和图 3 为义马原煤、HCl、HCl-HF 和 HCl-HNO_3 处理后煤在热解条件下 H_2S 与 COS 析出曲线.实验发现,在(0 ℃ ~ 900 ℃)程序升温过程中,不同样品的 H_2S 析出曲线均呈双峰趋势,初始峰出现在 450 ℃左右,第 2 峰则出现在 600 ℃左右.同时对比发现,原煤、HCl、HCl-HF 处理煤样在 300 ℃ ~ 500 ℃之间的初始峰内有一致的规律性,即灰分对初

峰的生成影响不大,而 HCl-HNO_3 处理则由于其 HNO_3 的强氧化性,使得煤结构发生改变,影响了 H_2S 的析出量.Calkins[14]认为此阶段煤中硫的析出以脂肪类硫(硫醇,硫醚等)为主.500 ℃ ~ 700 ℃之间的第 2 峰与煤中黄铁矿硫的热分解有一定的相关性.700 ℃ ~ 900 ℃之间 HCl、HCl-HF 处理煤样 H_2S 的析出量要大于原煤,其原因主要是由于碱性矿物质的固硫作用.煤样热解过程中 COS 的析出曲线同样呈双峰趋势,其峰值出现的温度与 H_2S 析出过程一致,HCl-HNO_3 处理明显增强了 COS 的析出量,HNO_3 氧化作用增加了煤样中含氧官能团的量,其作用是增加 COS 析出.

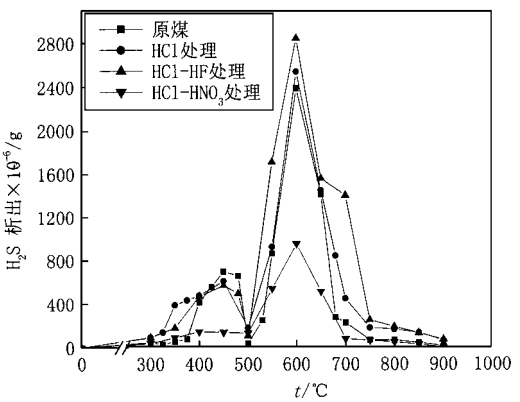

图 2　热解过程 H_2S 的析出规律

Fig.2　H_2S evolution vs. temperature in pyrolysis

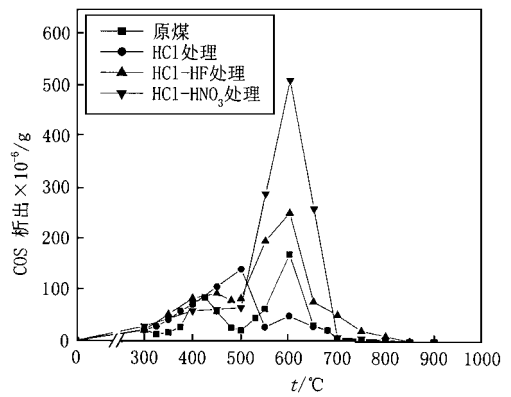

图 3　热解过程 COS 的析出规律

Fig.3　COS evolution vs. temperature in pyrolysis

2.1.2　脱硫率与碳转化率的对比

图 4 为原煤、HCl、HCl-HF 和 HCl-HNO_3 处理后煤在热解条件下脱硫率与碳转化率的对比关系.研究表明,HCl、HCl-HF 处理后与原煤热解相比脱硫率可提高 10 %,其主要原因是消除了高温热解过程中碱性矿物质的固硫作用;碳转化率顺序为:原煤 > HCl-HF > HCl-HNO_3 > HCl,其结果证实了酸处理所脱除的碱性矿物质对煤的热解过程具有一定的催化作用.HCl 处理碳转化率比较低的原因是煤样中未溶解惰性矿物质可以起到稀释剂的作用.

2.2　半焦的部分气化过程

2.2.1　脱硫率与碳转化率的对比

图 5 为原煤、HCl、HCl-HF 和 HCl-HNO_3 处理后煤热解所得半焦产品在不同温度下气化相同时间,脱硫率与碳转化率对比关系.从图 5 可以看出,原煤的热解半焦在 700 ℃部分气化过程中,其脱硫率与碳转化率的差值最大,随着温度的增加,其差值逐渐减小,900 ℃部分气化中,脱硫率小于碳转化率,其过程中脱硫率先增加后降低,而碳转化率是随温度的增加而增加的.酸处理后煤样的热解半焦部分气化过程中,脱硫率与碳转化率呈相同的趋势,脱硫率和碳转化率均随气化温度的增加而逐渐增加,其在各个温度点上,脱硫率与碳转化率的差值均大于原煤热解半焦气化的实验结果.600 ℃ ~ 900 ℃范围内硫脱除率可达 50 % ~ 80 %.原煤热解半焦在低于 700 ℃时,半焦的气化速率低,其中硫的脱除随温度的升高而逐渐增加,此时碱性矿物质的固硫影响不大,脱硫率可达 46.39 %,当气化温度大于 700 ℃,气化速率加快,碳转化率提高,同时生成的 H_2S 与碱性矿物质接触的机会和相应的反应速率增加,固硫作用增强,脱硫率下降至 19.81 %.对比酸处理热解半焦的部分气化过程可知,高温部分气化过程中碱性矿物质的固硫行为明显.

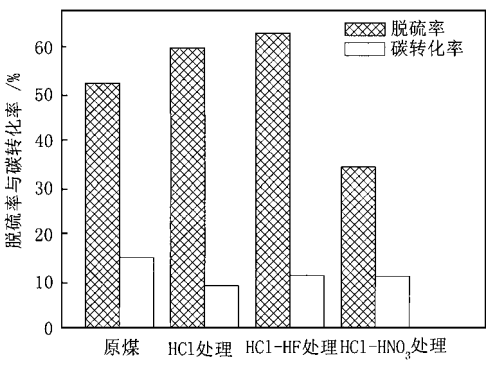

图 4　不同酸处理样品高温(900 ℃)热解脱硫率与碳转化率的对比关系

Fig.4　Sulfur removal and carbon conversion of different samples in pyrolysis

2.2.2　形态硫的变迁

图 6 为原煤、HCl、HCl-HF 和 HCl-HNO_3 处理后煤热解所得半焦产品在相同气化时间,所得气化半焦中总硫、无机硫化物和有机硫在不同温度下的对比关系.煤样经过 900 ℃热解后,所得半焦中硫形态与原样相比发生变化,其不稳定的有机硫可分解析出,有机硫主要以稳定的噻吩类硫形式存在.黄铁矿硫可热分解为无机硫化物(FeS),而 FeS 性质稳定,在高温高压加氢条件下可有效脱除[10],其余无机硫化物为部分碱性矿物质与 H_2S 反应生成的产物.从图 6 可以看出,原煤部分气化过程中,总硫含量先减后增,其值的变化与无机硫化物的变化呈现相关性,其无机硫脱除率由 700 ℃时的 52.97 %降至 900 ℃时的 28.99 %.同时有机硫含量大于 800 ℃后增加明显.酸处理热解半焦气化产物中硫含量的变化呈降低趋势,结果可描述为在 700 ℃时,硫含量最低,其后变化不大.同时无机硫化物与总硫变化一致,并且在 800 ℃部分气化产物的检测中,未检测到无机硫化物的存在,此时部分气化过程无机硫化物脱除率为 100 %,此结果证实了酸洗掉的碱性矿物质在 > 700 ℃的部分气化过程中是影响硫析出行为的主要因素.而有机硫含量则随温度的升高基本不变,对比原煤样品的实验结果可以证明,碱性矿物质

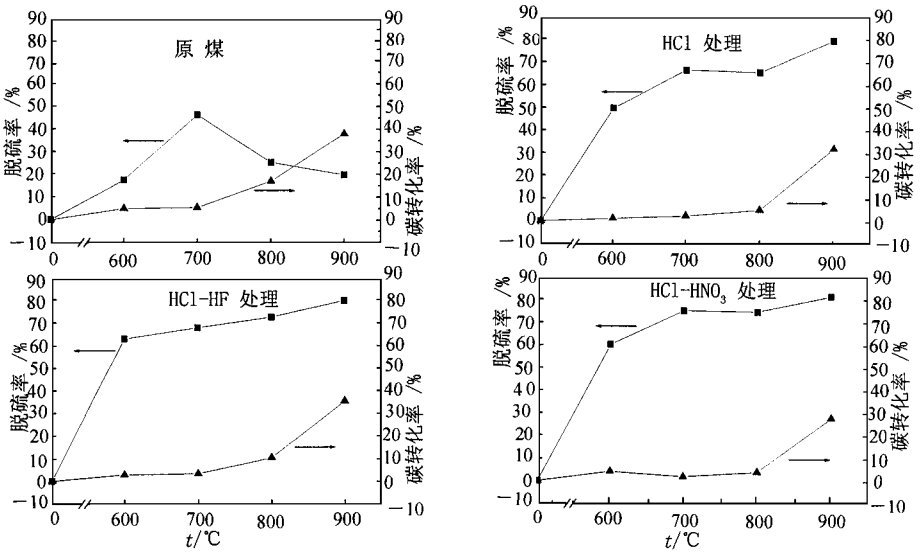

图 5 不同酸处理样品热解半焦在不同温度部分气化后脱硫率与碳转化率的关系

Fig.5 Sulfur removal and carbon conversion of samples vs. temperature in partial gasification

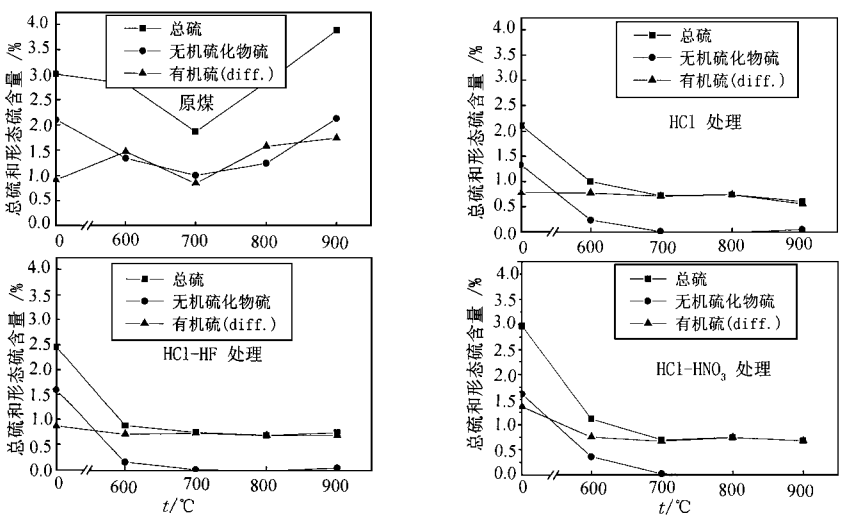

图 6 不同酸处理样品热解半焦在不同温度部分气化后总硫及形态硫含量对比关系

Fig.6 Sulfur forms of different treated samples vs. temperature in partial gasification

可能对新的有机硫的形成起催化作用.

3　结论

(1) 热解过程中原煤及酸处理样品 H_2S 和 COS 的析出均呈双峰趋势,由于 HNO_3 的氧化作用,使得 H_2S 初峰峰值降低,COS 的二次峰峰值升高.在 >700 ℃热解时,灰分中矿物质的固硫作用明显.同时对比过程中碳转化率,可证实碱性矿物质对热解具有催化作用.

(2) 部分气化过程,酸处理后煤样热解半焦在考察 600 ℃ ~ 900 ℃范围内硫脱除率可达 50 % ~ 80 %,800 ℃时,无机硫脱除率可达 100 %.而原煤热解半焦总硫、无机硫的脱除率在 700 ℃时最大,达 46.39 %和 52.97 %,气化温度的升高,加强了碱性矿物质的固硫作用,其结果是 900 ℃气化时,总硫和无机硫脱除率降至 19.81 %和 28.99 %;酸处理后有机硫含量基本保持不变,其噻吩结构只随碳骨架的气化而析出,而当灰分中矿物质存在时,大于 700 ℃气化过程中有机硫析出速度不变,生成速度增加,产物中有机硫含量增加.

参考文献:

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

[2] Inge I Maes, Grazyna Gryglewicz, Helena Machniknowska, *et al*. Rank dependence of organic sulfur functionalities in coal[J]. Fuel, 1997, **76**(5): 391 ~ 396.

[3] 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.

[4] 李斌,曹晏,张建民,等. 煤热解和气化过程中硫析出规律的研究进展[J]. 煤炭转化, 2001, **24**(3): 8 ~ 11.

[5] Rafael Moliner, Jose' Vlbaara, 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.

[6] 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.

[7] Oztas Yurum. Pyrolysis of Tuskish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter[J]. Fuel, 2000, **79**: 1221 ~ 1227.

[8] Rene Cypres, Samuel Furfari. Hydropyrolysis of a high-sulfur-calcite Italian Sulcis coal. 1. Hydropyrolysis yields and catalytic effect of calcite[J]. Fuel, 1982, **61**(5): 447 ~ 452.

[9] Samuel Furfari, Rene Cypres. Hydropyrolysis of a high-sulfur-calcite Italian Sulcis coal. 2. Importance of the mineral matter on the sulfur behavior[J]. Fuel, 1982, **61**(5): 453 ~ 459.

[10] Samuel Furfari, Rene Cypres. Hydropyrolysis of a high-sulfur-calcite Italian Sulcis coal. 3. Pyrite behavior[J]. Fuel, 1983, **62**(5): 615 ~ 619.

[11] Chen Haokan, Li Baoqing, Zhang Bijiang. Effects of mineral matter on products and sulfur distributions in hydropyrolysis[J]. Fuel, 1999, **78**(7): 713 ~ 719.

[12] Soneda Y, Makino M, Yasuda H, *et al*. The effect of acid treatment of coal on H_2S evolution during pyrolysis in hydrogen[J]. Fuel, 1998, **77**(9/10): 907 ~ 911.

[13] Robinson L. Coal minerals affect sulfur in processing[J]. Hydrocarbon Processing, 1978, (11): 213 ~ 216.

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