

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.009

齐 炜. 炼焦过程中硫元素迁移规律研究[J]. 洁净煤技术 2014 20(1):34-36 40.

# 炼焦过程中硫元素迁移规律研究

齐 炜<sup>1,2</sup>

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013;  
2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室 北京 100013)

**摘要:** 以华北地区的峰峰低硫肥煤和山西中硫焦煤为原料,利用 1 kg 热解试验装置进行模拟炼焦试验,并对所得焦炭、煤焦油和煤气产品中硫元素形态和质量进行测定,揭示了炼焦煤中硫元素的迁移规律。结果表明:两种炼焦煤挥发分差别不大,硫元素迁移规律基本相同;炼焦过程中,不但原料煤中硫酸盐硫得以保留,还有其它形态硫经过复杂的热解化合反应生成新的硫酸盐硫;无机硫中的黄铁矿硫和有机硫中的脂肪硫、硫醚、硫醇等在炼焦过程中以 H<sub>2</sub>S 形式转移到煤气中,转移效率一般低于 50%;原料煤中黄铁矿硫含量越高, H<sub>2</sub>S 的转移率也越高;其他噻吩硫等在炼焦过程中不分解,留在焦炭中。

**关键词:** 炼焦煤; 全硫; 有机硫; 无机硫; 黄铁矿硫; 迁移规律

中图分类号: TQ533.1; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2014)01-0034-03

## Sulfur migration law during coking process

QI Wei<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources

(China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

**Abstract:** Taking Fengfeng low-sulfur fat coal in North China and medium-sulfur coking coal in Shanxi Province as experimental coal samples, simulate the coking test with 1 kg pyrolysis experimental apparatus. Determine the forms and mass of sulfur in coke, coal tar and coal gas; investigate the sulfur migration law during coking process. The results show that there is little difference between the volatile matter and sulfur migration law of the experimental coal samples. During the coking process, the original sulphate sulfur in coal don't change and other forms of sulfur transfer into new sulphate sulfur through complicated pyrolysis combination reaction. Pyritic sulfur, steato-sulfur, thioether and mercaptan transfer into coal gas in the form of H<sub>2</sub>S, the transfer efficiency is usually less than 50 percent. The more pyritic sulfur in coal sample, the higher H<sub>2</sub>S transfer efficiency. The thiophene sulfur don't decompose during coking.

**Key words:** coking coal; total sulfur; organic sulfur; inorganic sulfur; pyritic sulfur; migration law

## 0 引 言

中国是钢铁和焦炭生产大国,2012年中国焦炭产量 4.43 亿 t,消耗约 6 亿 t 炼焦精煤。中国煤炭资源储量丰富,但以低变质煤为主,炼焦煤资源储

量较少,约占总储量的 25%。在炼焦煤资源中以高挥发分气煤、1/3 焦煤为主,肥煤、焦煤、瘦煤总和尚不到炼焦煤储量的 50%,其中约有 1/2 的肥煤、瘦煤为高硫煤,1/3 的焦煤为高硫、高灰煤。使用高灰高硫煤炼焦,必然产生大量污染物,不仅影响焦炭

收稿日期: 2013-12-30 责任编辑: 白娅娜

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1361122); 煤科总院专项基金资助项目(2013ZX03)

作者简介: 齐 炜(1979—)男,吉林九台人,工程师,本科,从事煤炭转化、煤焦仪器研发工作。E-mail: qiwei0707@163.com

质量,也造成了环境的破坏<sup>[1-3]</sup>。

煤中硫按形态可分为有机硫( $S_o$ )和无机硫两大类。无机硫又可分为硫铁矿硫( $S_p$ )和硫酸盐硫( $S_s$ )两种。煤中有时也含有微量元素硫,各种硫分的总和称为全硫( $S_t$ )。根据全硫大小可划分为特低硫煤(SLS)( $\leq 0.50\%$ )、低硫煤(LS)( $0.51\% \sim 0.90\%$ )、中硫煤(MS)( $0.91\% \sim 1.50\%$ )、中高硫煤(MHS)( $1.51\% \sim 3.00\%$ )、高硫煤(HS)( $> 3.00\%$ )5个级别<sup>[4-7]</sup>。

表1 原料煤煤质分析

煤样	工业分析/%			全硫 $S_{t,d}/\%$	形态硫/%			黏结指数 $G$	胶质层厚度 $Y/\text{mm}$
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$		$S_{s,ad}$	$S_{p,ad}$	$S_{o,ad}$		
FM36	2.85	9.62	30.18	0.54	0.004	0.12	0.416	93	29.0
JM25	2.35	12.24	26.60	1.03	0.008	0.25	0.772	85	22.5

由表1可知,FM36中 $V_{daf}$ 为30.18%,黏结指数高达93,胶质层最大厚度为29.0mm, $S_{t,d}$ 含量很低,仅为0.54%,属低硫炼焦煤。硫以有机硫为主、黄铁矿硫次之,硫酸盐硫最低。JM25中 $V_{daf}$ 为26.60%,黏结指数为85,胶质层最大厚度为22.5mm, $S_{t,d}$ 为1.03%,属中硫煤,有机硫占全硫的75%左右,其次为黄铁矿硫,硫酸盐硫较少,占比不足1%。

### 1.2 试验设备

1kg热解试验装置,气相色谱分析仪,瓷舟(97mm),电子天平,马弗炉,全硫测定仪,煤焦油全硫测试分析智能一体化定硫仪,电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)等。

### 1.3 试验方法

利用1kg热解试验装置将一定粒度的炼焦煤在隔绝空气的条件下炼制成焦炭,并从中收集煤焦油、煤气等。对两种炼焦煤产品进行产率及硫分的检测。对各产品,尤其是焦炭产品中形态硫进行分析,揭示煤中硫元素迁移规律。

## 2 热解试验

将两种炼焦煤按规定粒度破碎筛分后,称取1kg煤样,配加10%水分后装入特制反应器内。在1kg热解试验装置上热解,热解初始温度550℃,升温速率2℃/min,热解终温950℃,恒温1h后热解试验结束<sup>[8-10]</sup>。

热解过程中,煤气从反应器顶部排出,经直冷管回收煤焦油,稍作缓冲后通过湿式气体流量计并

齐 炜:炼焦过程中硫元素迁移规律研究

本文选用华北地区炼焦煤为原料,模拟炼焦条件,揭露煤炭炼焦过程中硫元素的迁移规律,以期达到降低焦炭中硫含量,提高焦炭质量的目的。

## 1 试验条件

### 1.1 试验原料

试验原料选用峰峰肥煤和山西焦煤,分别命名为FM36和JM25。两种炼焦煤的煤质分析<sup>[8-9]</sup>见表1。

收集荒煤气。热解所得焦炭进行全硫和形态硫检测,煤焦油采用全硫测试分析智能一体化定硫仪检测其全硫,煤气采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定煤气中 $H_2S$ 和总硫。

炼焦煤产品产率见表2。

表2 炼焦煤产品产率 %

煤样	焦炭	焦油	热解水	煤气
FM36	75.80	5.95	2.63	15.62
JM25	77.90	5.21	1.19	15.70

由表2可知,焦炭是热解的主要产品,占炼焦煤产品产率的70%多,其产量与炼焦煤挥发分密切相关,挥发分越高,焦炭产量越低。煤气是炼焦过程中的气体产品,组成以 $H_2$ 、 $CH_4$ 和CO为主,也含有 $H_2S$ 、 $CS_2$ 、COS等硫化物,煤气产量占炼焦煤的15%左右。煤焦油是炼焦产品中的液体产品,是焦化工业的重要产品之一,其产量占装炉煤的3%~4%。其组成极为复杂,多数情况下由煤焦油工业专门进行分离、提纯后加以利用。焦油各馏分进一步加工,可分离出多种产品,如樟脑丸、沥青、塑料、农药等。试验所用两种炼焦煤的煤焦油产率很高,均在5%以上。热解水产率与煤中氧含量有关,一般认为煤中氧有55%~60%在炼焦时转变为水。

焦炭质量分析见表3。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 炼焦产品硫元素产率

炼焦煤热解后,利用产品产率和产品全硫含量可计算炼焦煤中各产品硫元素的质量分数。

表3 焦炭质量分析

煤样	工业分析/%			全硫 $S_{t,d}/\%$	形态硫/%			煤焦油 全硫/%	煤气		
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$		$S_{s,ad}$	$S_{p,ad}$	$S_{o,ad}$		全硫/%	$H_2S/(g \cdot m^{-3})$	有机硫/ $(g \cdot m^{-3})$
FM36	0.38	12.92	1.15	0.49	0.008	0.09	0.392	0.075	1.05	4.80	0.085
JM25	0.26	15.57	1.01	0.89	0.015	0.15	0.725	0.172	2.09	9.51	0.146

$$Y_i = X_i \cdot S_x / S_t$$

式中  $Y_i$  为产品中硫元素含量 %;  $X_i$  为产品产率 %;  $S_x$  为产品中硫元素含量 %;  $S_t$  为原料煤中全硫含量 %。

根据上式对试验煤样进行计算,得到两种炼焦煤中硫元素的迁移率,具体如图1所示。

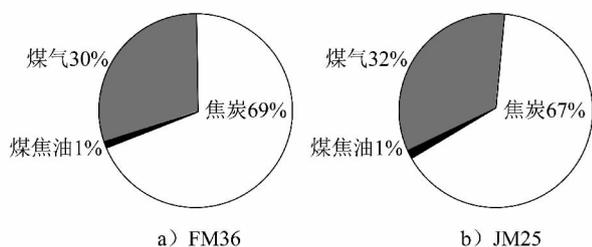


图1 炼焦煤硫元素迁移率

由图1可知,FM36中硫元素约69%留在焦炭中,30%迁移到煤气中,1%留在煤焦油中;JM25的硫迁移中,约67%留在焦炭中,32%热解到煤气中,剩余迁移到煤焦油中。两者硫元素迁移规律基本一致,这与两者挥发分差别不大有关。

### 3.2 煤中无机硫迁移规律

煤中无机硫以黄铁矿硫和硫酸盐硫为主<sup>[11-12]</sup>,硫酸盐主要以  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $BaSO_4$  为主,热解温度在  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  左右,而炼焦过程中最高温度在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  以下,因此,这部分无机硫基本不会转移到煤焦油或煤气中,而是残留在焦炭中<sup>[13-14]</sup>。由表3可知,FM36和JM25中无机硫含量分别为0.008%和0.015%,按照焦率折算后对应炼焦煤无机硫含量分别为0.006%和0.011%,均高于原料煤中硫酸盐的硫含量(0.004%和0.008%),说明在炼焦过程中,不但原料煤中硫酸盐硫得以保留,还有其它形态硫经过复杂的热解化合反应生成新的硫酸盐硫。

煤中硫铁矿硫是无机硫的主要赋存形式,绝大多数以黄铁矿( $FeS_2$ )形态存在,还有少量的白铁矿( $FeS_2$ )。二者化学成分相同,属于同质二象复体,但晶体结构不同(黄铁矿等轴晶系,白铁矿斜方晶系)。因此,研究炼焦煤中硫铁矿硫迁移规律时,仅对分子式  $FeS_2$  进行研究即可,其在还原性气氛下

一般发生如下反应:



易平贵等<sup>[15]</sup>通过热力学计算和分析指出:式(1)在反应温度高于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时反应很快,式(2)反应较缓慢,生产元素铁的量很少。式(3)是煤气中COS的主要来源,式(4)是煤气中  $CS_2$  的主要来源。一般认为,黄铁矿炼焦硫脱除率在50%以内。由表3可知,焦炭中黄铁矿硫含量分别为0.09%和0.15%,按照焦率折算后对应炼焦煤黄铁矿硫脱除率分别为43.15%和54.52%。

### 3.3 煤中有机硫迁移规律

有机硫一般分为脂肪类硫和噻吩硫。脂肪类硫主要包括脂肪类、硫醚( $R-S-R$ )、硫醇( $RSH$ )等。热力学数据显示,还原性气氛十分有利于脂肪类硫的脱除反应,在温度大于  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时,煤中大部分脂肪类硫能以气相中的  $H_2S$  和焦油中的有机硫形式脱离出来,但温度低于  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时,完全脱除脂肪类硫不可能实现。



式(5)和式(6)为硫醚在还原气氛下反应,含硫有机物  $R-S-R$  在  $H_2$  气氛中  $C-S$  键断裂生成  $RSH$  和  $RH$ ,硫醇进一步反应生成  $H_2S$  和烃。

噻吩硫分子式为 。噻吩硫是一种含有一个

硫杂原子的五元杂环化合物,性质十分稳定,噻吩加热到  $850\text{ }^\circ\text{C}$  并不发生分解,因此在炼焦过程中噻吩硫残留在焦炭中,而且还有部分有机硫发生反应生成稳定的噻吩硫,造成焦炭中有机硫以噻吩硫为主。由表3可知,FM36和JM25中仍存在大量有机硫,分别达到0.392%和0.725%,有机硫迁移到煤气和焦油的比率分别为28.57%和26.84%。

(下转第40页)

氢含量、焦油产率、浮煤回收率等指标明显降低,变质程度明显增高<sup>[8]</sup>。煤多为低灰,天然焦为中灰<sup>[9]</sup>;山西组煤(煤 A、煤 B)多数为低硫煤,太原组煤(煤 C、煤 D)为高硫煤,天然焦为特低硫<sup>[10]</sup>;山西组煤、太原组煤为高发热量煤,天然焦为中高发热量<sup>[11]</sup>;山西组煤和太原组煤具有较好的黏结性,天然焦不具黏结性<sup>[12]</sup>。

#### 4 结 语

本井田各煤层主要以气煤为主。山西组煤 A 煤层出现热变无烟煤、1/2 中黏煤(相当于 1/3 焦煤阶段);山西组煤 B 煤层出现热变贫瘦煤点;太原组煤 C 煤层出现焦煤(据煤岩资料)、1/3 焦煤点;太原组煤 D 煤层出现 1/3 焦煤、1/2 中黏煤(相当于 1/3 焦煤阶段)。

烟煤除作动力燃料用煤外,一部分可作炼焦配煤,尤其经过洗选加工后在气化、液化、水煤浆、铸造焦、碳素材料、成型塑料等领域有广泛用途<sup>[13]</sup>。天然焦可用作动力锅炉、窑炉的燃料和部分气化原料;天然焦在加热时常发生爆裂,但经技术处理后,可消除热爆现象,一般可制作型煤燃料或造气。

(上接第 36 页)

#### 4 结 论

1) 炼焦煤热解过程中无机硫中的硫酸盐硫和有机硫中的噻吩硫一般不易分解,残留在焦炭中。

2) 煤中黄铁矿硫炼焦过程中以  $H_2S$  形式转移,且原料煤中黄铁矿硫含量越高,转移率也越高。黄铁矿硫脱除率一般低于 50%。

3) 有机硫中的脂肪硫、硫醚、硫醇等在炼焦过程中以生成  $H_2S$  的形式转移。

参考文献:

- [1] 杨金和,陈文敏,段云龙.煤炭化验手册[M].北京:煤炭工业出版社,2004.
- [2] 白俊仁,刘凤岐,姚星一,等.煤质技术[M].北京:煤炭工业出版社,1982.
- [3] 水恒福,张德祥,张超群.煤焦油分离与精制[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [4] 李瑞.中国煤中硫的分布[J].洁净煤技术,1998,4(1):44-47.
- [5] 周强.煤的热解行为及硫的脱除[D].大连:大连理工大学,2004.

参考文献:

- [1] 李瑞生.中国的含煤地层[M].北京:地质出版社,1994.
- [2] 张增奇,刘明渭.山东省岩石地层[M].武汉:中国地质大学出版社,1996.
- [3] 袁三畏.中国煤质论评[M].北京:煤炭工业出版社,1999.
- [4] 杨起.煤变质作用研究[J].现代地质,1992,6(4):437-443.
- [5] GB/T 5751—2009 中国煤炭分类[S].
- [6] 杨金和,陈文敏,段云龙,等.煤炭化验手册[M].北京:煤炭工业出版社,1998:267-269.
- [7] 韩德馨.中国煤岩学[M].上海:华东师范大学出版社,1996.
- [8] 白俊仁.煤质学[M].北京:地质出版社,1989.
- [9] GB/T 15224.1—2010 煤炭质量分级 第 1 部分:灰分[S].
- [10] GB/T 15224.2—2010 煤炭质量分级 第 1 部分:硫分[S].
- [11] GB/T 15224.3—2010 煤炭质量分级 第 1 部分:发热量[S].
- [12] MT/T 596—2008 烟煤黏结指数分级[S].
- [13] 杨松君,陈怀珍.动力煤利用技术[M].北京:中国标准出版社,1999.
- [6] 刘全润.煤的热解转化和脱硫研究[D].大连:大连理工大学,2005.
- [7] 陈鹏.应用 XPS 研究煤中有机硫在脱硫时的存在形态[J].洁净煤技术,1997,3(2):17-20.
- [8] 李斌,王洋,张建民.高硫煤半焦水蒸汽部分气化预脱硫的研究[J].中国矿业大学学报,2004,33(3):337-342.
- [9] 刘军利,唐惠庆,郭占成.煤气部分返回炼焦过程焦炭脱硫[J].燃料化学学报,2004,32(3):268-273.
- [10] 刘海明,张军营,郑楚光,等.煤中吡啶型氮热解机理的量子化学研究[J].煤炭转化,2004,27(2):19-22.
- [11] 张志朋,彭靖恺,邹志勇.煤中全硫测定方法的研究[J].洁净煤技术,2013,19(6):43-46.
- [12] 邹志勇,杜娟,彭靖恺,等.燃煤中全硫测定的质量控制和质量保证[J].洁净煤技术,2013,19(6):89-92,104.
- [13] 姚昭章.炼焦学[M].2版.北京:冶金工业出版社,2004.
- [14] 黄孝文,郭占成.焦炉煤气循环干熄焦及焦炭脱硫[J].过程工程学报,2005,5(6):621-625.
- [15] 易平贵,俞庆森,宗汉兴.黄铁矿化学脱硫的热力学分析[J].煤炭转化,1999,22(1):47-52.