

煤炭洁净燃烧

# 高硫煤热解脱硫技术研究现状

王之正<sup>1 2 3</sup>, 王利斌<sup>1 2 3</sup>, 裴贤丰<sup>1 2 3</sup>, 王岩<sup>1 2 3</sup>, 白效言<sup>1 2 3</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;  
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室 北京 100013)

**摘要:** 归纳了煤中硫赋存形态, 阐述了热解脱硫研究的意义; 根据热解过程脱硫方式, 将热解脱硫分为不同气氛下热解脱硫和添加物共热解脱硫。不同气氛下热解脱硫方面, 分析了惰性、氧化性、还原性 3 种气氛下热解脱硫效果, 结果表明, 还原性气氛下脱硫效果最佳, 且被脱除的硫多以 H<sub>2</sub>S 形态逸出; 炼焦煤热解形成焦炭, 还原性氢仅与表面含硫化合物反应, 脱硫效果有限, 因此难以工业化应用。添加物共热解脱硫方面, 分析了有机和无机添加物共热解的脱硫效果, 结果表明, 某些有机和无机添加物与煤共热解时具有脱硫效果, 但对于脱除哪类形态硫及各形态硫脱除机理研究甚少; 最后提出了热解脱硫技术研究的可能性方向。

**关键词:** 高硫煤; 热解; 脱硫

中图分类号: TQ530.2; TD849 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)02-0076-04

## Desulfurization of high-sulfur coal through pyrolysis

WANG Zhizheng<sup>1 2 3</sup>, WANG Libin<sup>1 2 3</sup>, PEI Xianfeng<sup>1 2 3</sup>, WANG Yan<sup>1 2 3</sup>, BAI Xiaoyan<sup>1 2 3</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, Beijing 100013, China;

3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Analyze the purpose of study of desulfurization of high-sulfur coal through pyrolysis, summarize the occurrence regularity of sulfur in coal. The pyrolytic desulfurization technology is basically twofold in nature in accordance with the desulfurization way during pyrolysis. In the research of desulfurization in different atmosphere during pyrolysis, analyze the desulfurization effect in inert atmosphere, oxidizing atmosphere, and reducing atmosphere. The results show that the desulfurization work best in reducing atmosphere, H<sub>2</sub>S is the main form of sulfur in gas. However, hydrogen can not fully contact with sulfur in the coke during pyrolysis for coking coal, desulfurization is affected, so it can not be scaled up to industrial levels. In the research of desulfurization with additives during pyrolysis, analyze the desulfurization effect which pyrolyze with organic additives and inorganic additives. The results show that some additives work, and there is little research in desulfurization mechanism. Put forward some promising research directions of desulfurization technologies through pyrolysis.

**Key words:** high-sulfur coal; pyrolysis; desulfurization

## 0 引言

中国是煤炭资源大国, 煤炭在中国一次能源消费中所占比例超过 70%。随着资源的消耗和开采深度加大, 高硫煤所占比例逐年增高。

据统计, 高硫煤约占煤炭总储量的 1/3<sup>[1-2]</sup>。以炼焦煤为例, 中国炼焦煤储量约 2500 亿 t, 焦煤及肥煤总量约 875 亿 t, 其中高硫焦煤及肥煤所占比例超过 1/3, 由于常年的开采利用, 低硫优质炼焦煤资源已经非常有限。高硫煤在加工利用过程中, 产生

收稿日期: 2014-01-03; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.020

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1361122); 煤炭科学研究总院专项基金资助项目(2013ZX03)

作者简介: 王之正(1989—), 男, 山西高平人, 硕士在读, 研究方向为煤炭热解。E-mail: wangzhizheng1223@126.com

引用格式: 王之正, 王利斌, 裴贤丰, 等. 高硫煤热解脱硫技术研究现状[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 76-79.

WANG Zhizheng, WANG Libin, PEI Xianfeng, et al. Desulfurization of high-sulfur coal through pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 76-79.

的大量硫氧化物是形成酸雨的主要原因,也是华北、华东等地雾霾成因之一,因此开发有效的高硫煤脱硫技术显得愈加重要。按所处阶段不同,煤炭脱硫可分燃前脱硫、燃中脱硫和燃后脱硫,其中燃前脱硫因具有较强的人为主动性而受到各国学者青睐。随着高硫煤比例及难脱除硫占全硫比例的增加,传统燃前脱硫技术已无法满足当今脱硫需求,因此众多学者从物理、化学、生物等各方面进行了大量研究,其中,热解脱硫因其较好的脱硫效果而备受关注,热解脱硫目前主要有不同气氛下热解脱硫及添加物共热解脱硫。

## 1 煤中硫形态

煤是结构复杂的混合物,煤中硫化物种类庞杂。根据在煤中存在形态不同,煤中硫可分为有机硫和无机硫两大类<sup>[3-5]</sup>。

### 1.1 无机硫

无机硫为煤中矿物质,主要有3种存在形态:黄铁矿硫( $\text{FeS}_2$ )、硫酸盐硫(主要是 $\text{CaSO}_4$ 和 $\text{FeSO}_4$ 等)和单质硫( $\text{S}_6$ 、 $\text{S}_7$ 、 $\text{S}_8$ 等),煤中无机硫含量与其变质程度关系不大。

1) 黄铁矿硫。煤中无机硫的主要存在形态,大部分以精细颗粒镶嵌于煤的微孔结构中,仅极少数以大块团聚;

2) 硫酸盐硫。含量通常不超过0.1%,热态性质稳定,炼焦过程中不发生变化,热解后留于焦炭中;

3) 单质硫。多为黄铁矿硫的氧化产物,新开采的煤中基本不含单质硫。

除以上3种形态外,煤中还含有微量的其他无机硫化物,如闪锌矿( $\text{ZnS}$ )、方铅矿( $\text{PbS}$ )、黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )等,当前所说的脱除无机硫多指脱除黄铁矿硫。

### 1.2 有机硫

硫与有机质分子交联形成有机硫存在于煤中。煤中有机硫约占煤中总硫量的1/2甚至更多。按结构不同,大致可分为脂肪族硫化物、芳香族硫化物和杂环硫化物。

1) 脂肪族硫化物。脂肪族硫C—S键能小,热稳定性差,理论热分解温度为300~320℃,实际热解过程中,<400℃开始分解,700℃之前分解完毕。煤中常见的脂肪族硫化物有硫醇、硫醚、二硫醚等。

2) 芳香族硫化物。芳香族硫化物中硫的孤对

电子与芳香环产生共轭效应,结构稳定,热解过程中在400~700℃开始分解,但至900℃,分解量依然不大。煤中常见芳香族硫化物有硫酚、硫醚、硫萘等。

3) 杂环硫。主要指噻吩类硫化物。噻吩硫化物本身形成共轭环,结构稳定,热解过程中难以脱除。

## 2 不同气氛下热解脱硫研究现状

煤样在通气体条件下进行热解时,一方面含硫气体化合物产生后即被带走,减少含硫自由基与煤质主体的二次反应;另一方面,还原性气体及氧化性气体为热解形成的含硫自由基提供了足够的轻质量自由基,使更多的含硫自由基形成气体逸出;两方面作用使脱硫率提高。根据热解过程中所起作用的不同,气体分为惰性气体、氧化性气体和还原性气体。

### 2.1 惰性气氛下热解脱硫

惰性气氛下热解,含硫气体在惰性气流带动下,迅速离开焦质主体,减少了含硫化合物与煤质主体的二次反应,可在一定程度上提高脱硫率。终温及停留时间是影响惰性气氛下热解脱硫效果的主要因素。

惰性气氛下,终温对热解脱硫影响的相关研究表明,高硫煤在惰性气氛下热解时,焦体硫含量在600℃附近出现最低值,温度继续升高,焦体硫含量增加。涂威等<sup>[6]</sup>以贵州普安煤为研究对象,研究了其在氩气气氛下停留30 min,半焦硫含量随热解终温的变化规律,结果显示300~900℃区间7个温度点下热解半焦(焦炭)硫质量分数分别为2.33%、2.15%、1.88%、1.62%、1.70%、2.00%、1.71%。总体来讲,焦体硫含量随热解终温升高而降低,温度升至600℃以上时,可能由于煤中碱金属氧化物的固硫反应,使焦体硫含量略有升高。当温度继续升至900℃,被固定下来的一部分硫再次分解逸出,焦体硫含量下降。

惰性气氛下热解脱硫,反应初期属气膜扩散或化学反应控制,随着反应进行而转为灰层扩散控制,因此适当延长停留时间可使含硫自由基与小分子自由基充分结合形成含硫气体逸出,提高脱硫率;时间过长使挥发分损失增大<sup>[7]</sup>。高洪亮等<sup>[8]</sup>研究了广西合山硫质量分数为5.42%的高硫煤,在热解终温为350℃、氩气气氛下的半焦硫含量随停留时间变化规律,发现停留时间由5 min增至10 min时,半焦

硫含量呈增加趋势;但停留时间从10 min增至25 min,半焦中硫质量分数由3.60%降至3.3%。

## 2.2 氧化气氛下热解脱硫

与惰性气氛下热解脱硫相比,氧化性气氛下热解脱硫率较高,且可选择性断裂C—S键,使煤中芳香类硫化物及杂环类硫化物分解率提高;热解产物方面,氧化性气氛下热解,煤中硫形成SO<sub>2</sub>随气体逸出,而非H<sub>2</sub>S。

张成等<sup>[9]</sup>以遵义高硫煤和六支高硫煤为研究对象,其中遵义煤有机硫含量较高,六支煤无机硫含量略高,研究了两者在终温600℃、气体流率1.5 L/min、100% N<sub>2</sub>、4% O<sub>2</sub> + 96% N<sub>2</sub>、10% O<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub>惰性气氛及微氧化气氛的热解脱硫情况。结果发现3种气氛下六支煤和遵义煤热解所得半焦中硫含量由高到低为100% N<sub>2</sub> > 4% O<sub>2</sub> + 96% N<sub>2</sub> > 10% O<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub>,表明微氧气氛有助于硫的脱除。此外,六支煤在N<sub>2</sub>气氛下热解时,500~550℃及600℃分别有较明显的H<sub>2</sub>S逸出峰,而其他两种微氧气氛下热解时,相应温度区间内无H<sub>2</sub>S逸出,但有SO<sub>2</sub>逸出峰形成,表明氧化性气氛下热解气体产物中硫存在形态与惰性气氛下明显不同。

## 2.3 还原性气氛下热解脱硫

惰性气氛下热解脱硫率有限,氧化性气氛下热解虽能提高热解脱硫率,但也明显影响热解成焦率。因此更多学者致力于还原性气氛下热解脱硫,其中加氢热解脱硫最为有效。加氢热解时,氢原子热解形成自由基,含硫自由基与氢自由基迅速结合形成H<sub>2</sub>S逸出,达到脱硫效果。与惰性气氛及氧化气氛下热解相比,还原性气氛下热解脱硫效果更高。

刘粉荣等<sup>[10]</sup>以遵义高硫煤为研究对象,研究了热解终温500℃、升温速率5℃/min、气体流率215 mL/min时,其分别在N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、1% O<sub>2</sub> + 99% N<sub>2</sub>及合成气等不同气氛下热解脱硫率。结果表明,500℃时,各气氛下热解脱硫率由高到低依次为H<sub>2</sub> > 1% O<sub>2</sub> + 99% N<sub>2</sub> > 合成气 > N<sub>2</sub>,即加氢热解脱硫率最高。

## 3 焦炉气回炉热解脱硫研究现状

研究表明,还原性气氛下热解,特别是加氢热解,脱硫效果更佳,但加氢热解脱硫成本高。为了获得廉价氢源,研究学者[11-16]尝试以炼焦过程中产生的大量焦炉煤气为氢源,进行焦炉气回炉热解脱硫研究。现有关于焦炉气回炉热解脱硫的研究主要以炼焦煤为研究对象,煤种具有有限定性,且以获得

低硫焦炭为主要目的。

廖洪强等<sup>[11]</sup>以兖州高硫煤为研究对象,研究了焦炉气回炉热解脱硫率、影响脱硫率的因素以及焦炉气回炉对气液固三相产品影响,结果表明:

1) 压力3 MPa、气体流速1 L/min、终温650℃、升温速率10℃/min,气氛分别为纯氢气、合成气、焦炉气时,兖州高硫煤脱硫率基本相当,约为80%。但与相同氢压下纯氢气气氛相比,焦炉气气氛下脱硫率更高,表明焦炉气中CH<sub>4</sub>、CO等气体对热解脱硫具有促进作用。

2) 压力对热解脱硫率的影响。升温速率10℃/min、终温650℃条件下,压力0.1 MPa时,兖州高硫煤脱硫率为69.8%,3 MPa时脱硫率为80.3%,5 MPa下脱硫率为84.1%,表明焦炉气气氛下热解脱硫率随压力升高而增大。

3) 终温对热解脱硫率的影响。压力3 MPa、升温速率10℃/min、终温500℃时,兖州高硫煤脱硫率为56.9%,550℃时脱硫率为72.6%,600℃时脱硫率为76.3%,650℃时脱硫率为80.3%,表明焦炉气气氛下,热解脱硫率随终温升高而增大。

4) 焦炉煤气中的各组分对热解产品产生一定影响。CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>高温下的协同作用抑制了甲苯酚和二甲苯酚的去烃作用和烷长链的裂解,使焦油中PCX等产品略有增加;CO提高了煤炭转化率,抑制了PCX的分解;少量C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>有利于提高BTX含量,改善焦油质量。

此外,郭占成等<sup>[16]</sup>对焦炉气回炉热解脱硫工艺条件进行探索,认为焦饼中心温度达到800℃时,20%焦炉气回炉,且煤气出口处含硫量为20 g/m<sup>3</sup>,焦炭硫含量将降低。

但也有学者对焦炉气回炉热解脱硫持不同观点,如胡德生<sup>[17]</sup>对单种高硫炼焦用煤及生产配煤分别进行20 kg焦炉热解试验。热解过程中,分别在750、800、850、900℃时通入焦炉煤气直至炼焦结束。结果发现,无论改变进气温度还是煤气流量,都未产生明显脱硫效果,而焦炭冷强度及热性能却劣化。这是因为此时焦体基本形成,焦炉气回炉后,气体仅与少量焦体表面含硫化合物进行反应,因此脱硫效果受到极大限制。

## 4 添加物共热解脱硫研究现状

由于各气氛下热解脱硫存在诸多不足,因此不少学者开始尝试通过配加不同添加物与煤共热解来

脱硫。添加物分无机添加物及有机添加物,添加物种类不同,所起作用也不同。

有机添加物如废塑料、生物质、沥青及有机高分子化合物等,主要为热解过程中含硫自由基与有机小分子自由基反应,从而提高热解脱硫率。周仕学等<sup>[18]</sup>将煤与生物质按1:1混合后在内热式回转炉中,以一定方式进行热解,结果表明,1600℃时无机硫脱除率达93%~98%,有机硫脱除率达80%~95%,脱氮率达85%~93%。

无机添加物脱硫机理尚不明确,研究者多从不同种类的金属化合物入手进行研究。钟祥云<sup>[19]</sup>研究表明,宁夏气煤、镇城底肥煤、竹山塘1/3焦煤担载4%的 $\text{AlCl}_3$ 热解脱硫率比原煤分别提高15.55%、14.76%、17.93%;介休焦煤担载4% $\text{MgCl}_2$ 后脱硫率比原煤提高15.95%;当增加阳离子表面活性剂为助剂时,脱硫率将继续升高,如宁夏气煤、镇城底肥煤、开滦焦煤、五庙冲1/3焦煤担载4% $\text{AlCl}_3$ 和胶束浓度的十二烷基三甲基氯化铵后,热解脱硫率将分别提高18.55%、20.18%、18.50%、22.17%。

此外也有学者针对无机添加物对煤本身热解所产生的影响进行研究。白金峰等<sup>[20]</sup>对担载铁系催化剂煤的热解失重研究证明铁系化合物、钼系化合物、镍系化合物可催化煤中化合物的裂解。

## 5 结 论

1) 不同气氛下热解脱硫效果各有差异;惰性气氛下热解脱硫效率有限;氧化性气氛下脱硫率虽有所提高,但碳损失增加明显;加氢还原热解脱硫率高,但受成本制约。

2) 焦炉气回炉热解脱硫,仅可脱除焦体表面硫化物硫,但对焦体内部硫脱除较难,脱硫效果受限。

3) 某些有机添加物和无机添加物与煤共热解时具有脱硫效果,但对于脱除哪类形态硫及各类硫脱除机理,尚无系统研究,对无机与有机添加物协同热解脱硫的研究报道也较少。

### 参考文献:

- [1] 黄文辉,杨起,唐修义,等.中国炼焦煤资源分布特点与深部资源潜力分析[J].中国煤炭地质,2010,22(5):1-6.
- [2] 王小兵,张俊芳.焦化环评中硫元素迁移转化及硫平衡实例[J].环境与可持续发展,2009(2):60-63.
- [3] 赵跃武,邱宏伟,洪涛.煤中硫的迁移规律研究[J].中国新技术新产品,2012(3):154.

- [4] 张德祥,Riley J T.煤中形态硫分析及脱除能力研究[J].燃料化学学报,1996,24(2):150-154.
- [5] 李梅,杨俊和,夏洪波,等.典型炼焦高硫煤热解过程中硫迁移规律研究[J].煤炭转化,2013,36(4):41-45.
- [6] 涂威,刘志红.煤在惰性气氛下不同温度硫的逸出实验研究[J].现代矿业,2012(5):118-119.
- [7] 杨会民,王雅平,王美君,等.反应气氛对煤热解过程中硫变迁与释放的影响[J].现代化工,2009,29(S):37-39.
- [8] 高洪亮,范晓伟,王方,等.惰性气氛下煤热解脱硫的试验研究[J].热力发电,2008,37(10):28-31.
- [9] 张成,李婷婷,夏季,等.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[J].中国电机工程学报,2011,31(14):24-31.
- [10] Liu Fen-rong, Li Wen, Li Bao-qing, et al. Sulfur transformation during pyrolysis of Zunyi coal by atmosphere pressure-temperature programmed reduction-mass spectrum[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2008, 36(1):6-9.
- [11] 廖洪强,李保庆,张碧江.富氢气氛下煤热解脱硫脱氮的研究[J].燃料化学学报,1999,27(3):268-272.
- [12] 廖洪强,孙成功,李保庆.焦炉气气氛下煤加氢热解研究进展[J].煤炭转化,1997,20(2):38-43.
- [13] 廖洪强,李保庆,张碧江.煤-焦炉气共热解脱硫脱氮的研究[J].环境化学,1998,17(4):332-338.
- [14] 付志新,郭占成,王申祥.高硫煤焦化过程气体返回耦合脱硫实验研究[J].过程工程学报,2007,7(5):910-915.
- [15] 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.
- [16] Guo Zhancheng, Tang Huiqing, Liu Junli. Desulfurization of coke by recycling COG in coking process[J]. Fuel, 2005(84):893-901.
- [17] 胡德生.煤气返回炼焦过程焦炭脱硫探索实验[J].宝钢技术,2006(4):53-55.
- [18] 周仕学,刘振学,于洪观,等.高硫强粘性煤高温热解脱硫的研究[J].煤炭转化,2000,23(1):44-46.
- [19] 钟祥云.添加物对炼焦煤在干馏过程中脱硫性能影响的研究[D].阜新:辽宁科技大学,2008.
- [20] 白金峰,王勇,胡浩权,等.原位担载 $\text{Fe}_2\text{S}_3$ 催化剂煤的热解动力学研究[J].燃料化学学报,2001,29(1):39-45.

## 征 订 启 事

2014年《煤炭学报》杂志定价:58元/册,全年12期共696元(含邮费)。可直接向本编辑部索取订单并办理订购业务,欢迎随时订阅。

汇款地址:北京市和平里青年沟路5号煤炭科学研究总院《煤炭学报》编辑部(100013)

联系电话:(010)84262930-808

传 真:(010)84262340

电子信箱:zhenghongrui@chinacs.org.cn

mtxb@vip.163.com

联系人:郑红瑞

网 址: <http://www.mtxb.com.cn>