

# 微波驱动的煤炭脱硫研究

丁乃东,傅家伟,李兆鑫,何其慧,胡柏星

(南京大学 化学化工学院,江苏 南京 210093)

**摘要:**将微波技术用于煤炭脱硫研究,考查了不同煤种、粒径、试剂种类以及微波辐射条件对脱硫效果的影响,重点考查了硫铁矿硫的脱除效果。结果表明,微波脱硫速率快,脱硫率较高,反应条件温和,体系温度较低,脱硫后对煤炭性质基本无影响。

**关键词:**微波;煤炭;脱硫

中图分类号:TQ534

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)04-0049-04

目前工业上的煤炭脱硫技术一般分为燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫3类。燃烧前脱硫是当前研究的热点之一,主要可以分为物理脱硫技术、化学脱硫技术<sup>[1-7]</sup>、生物脱硫技术和其他一些相对温和的脱硫方法如辐射法、电化学法。20世纪80年代以来,微波在化学反应方面的应用越来越受到科学家们的关注<sup>[8-10]</sup>,微波技术在煤炭脱硫领域也有相关的应用报道。Zavitsanos<sup>[11]</sup>等人早在1978年就发表了在微波辐射的条件下用碱溶液进行煤炭脱硫的方法。Weng SH<sup>[12]</sup>等报道了在微波辐射下,煤炭中的FeS<sub>2</sub>会发生如下反应:FeS<sub>2</sub>→Fe<sub>1-x</sub>S→FeS→FeSO<sub>4</sub>(0<x<0.125)。随着辐射时间的延长,平衡不断地向右移动。E. Jorjani<sup>[13]</sup>等在微波辐射的条件下利用过氧乙酸浸泡的方法来进行脱硫反应,脱硫率达到60%。笔者以氢氧化钠作为主要试剂,在微波驱动条件下对多种煤炭进行脱硫研究,考查了微波功率、辐照时间、体系温度、煤种及粒径、试剂种类等因素对脱硫效果的影响,并考查了煤炭脱硫后的主要性质变化情况,还研究了煤炭中硫铁矿硫的脱除机理。

## 1 实验原理

微波是频率在300 MHz~300 GHz范围内的电磁波,微波作用是介质在电磁场中由介质损耗而引起的物体加热,其能量是通过空间或媒质以电磁波

形式传递的。微波在加热介质过程中所耗散的功率,或介质对微波功率的吸收可用公式(1)表示:

$$P = 55.62 \times 10^{-12} f E^2 \epsilon'' \quad (1)$$

式中, $P$ 为吸收的功率,W/m<sup>3</sup>; $f$ 为电磁波频率,Hz; $E$ 为电场强度,V/m; $\epsilon''$ 为复介电常数的虚部。

式(1)表明,在同一微波场中,频率和电场强度一定时,被辐射物质吸收微波的功率与其复介电常数的虚部成正比。

笔者采用微波驱动煤炭进行脱硫,主要利用煤炭中硫铁矿等物质对微波强烈吸收,而煤炭基质对微波吸收较少的特性,这样既能对煤炭中含硫化合物进行选择性的处理,达到高效脱硫的目的,同时又能保持煤炭基质的稳定。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂和仪器

试剂:氢氧化钠,盐酸,十六烷基三甲基溴化铵,30%过氧化氢,甲酸,均为分析纯;

仪器:KZDL-SC定硫仪,微波反应装置,TG16-WS离心机,WELL9000型全自动快速量热仪,HR-3A型灰熔点测定仪,AH2-Y型球磨机,SX5-12型箱式电阻炉。

### 2.2 实验步骤

在搅拌的条件下,将50 g磨过的煤粉慢慢加入含有分散剂的50 g水中,保持搅拌2 min,加入一定量

收稿日期:2010-05-17

作者简介:丁乃东(1985—),男,江苏连云港人,硕士研究生,从事洁净能源方面的研究工作。通讯联系人:胡柏星,南京大学化学化工学院,教授,长期从事煤炭、石油等洁净能源方面的研究。E-mail:hubx@nju.edu.cn

的反应试剂。在 350 W 微波条件下作用一段时间后取出冷却到室温,加入少量的水并过滤、洗涤、烘干,测定微波作用前后煤样的含硫量和各相关性质。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 试剂种类及浓度对微波脱硫效果的影响

将 50 g 山东薛城肥煤煤粉(0.165~0.074 mm)加入到含有分散剂的 50 g 水中,加入的反应试剂分别为:20 mL 4.0 mol/L 的氢氧化钠溶液;20 mL 30% 过氧化氢;20 mL 体积比为 1:1 的 30% 过氧化氢和甲酸混合液,并在 350 W 微波条件下作用 5 min,对处理后样品进行测定,结果见表 1。

表 1 不同反应试剂作用下的脱硫效果 %

试剂种类	反应前 S	反应后 S	脱硫率
4.0 mol/L NaOH	2.06	0.78	62.1
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.06	1.73	16.0
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCOOH(1:1)	2.06	1.54	25.2

由表 1 可知,在微波辐照条件下,用 NaOH 作为反应试剂的脱硫效果远好于用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化剂的效果,因此选用 NaOH 作为最终反应试剂。

将 50 g 山东薛城肥煤煤粉(0.165~0.074 mm)加入到含有分散剂的 50 g 水中,分别加入浓度为:1.0、2.0、4.0、8.0 mol/L 的氢氧化钠溶液各 20 mL,并在 350 W 微波条件下作用 5 min,对处理后样品进行测定,不同浓度 NaOH 试剂作用下的脱硫效果如图 1 所示。

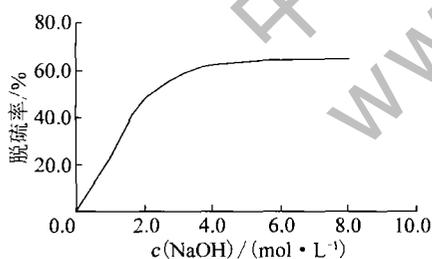


图 1 不同浓度 NaOH 试剂作用下的脱硫效果

由图 1 可知,当 NaOH 试剂浓度在 4.0 mol/L 时,脱硫率较高,随着试剂浓度进一步增大,脱硫率并没有大幅增加,因此,选用 4.0 mol/L 的 NaOH 碱液作为脱硫的试剂。

#### 3.2 微波辐照时间对脱硫效果的影响

将 50 g 山东薛城肥煤煤粉(0.165~0.074 mm)加入到含有分散剂的 50 g 水中,加入 20 mL 4.0 mol/L 氢氧化钠溶液,在 350 W 微波条件下分别作用 1、2、3、4、5、6、8、10 min,对处理后样品进行测定,脱硫率随

微波辐照时间的关系如图 2 所示。

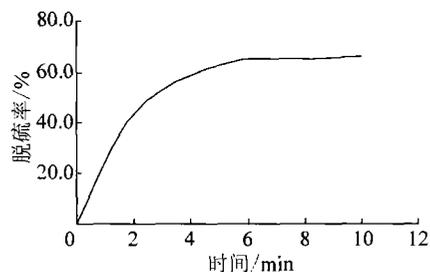


图 2 脱硫率随微波辐照时间的关系曲线

由图 2 可知,随着微波辐照时间的增加,脱硫率呈上升趋势,当微波辐照 5~6 min 后,脱硫率基本不变。可见,微波脱硫的速率极快,一般 5 min 左右即可达到良好的脱硫效果。

#### 3.3 温度对脱硫效果的影响

将 50 g 山东薛城肥煤煤粉(0.165~0.074 mm)加入到含分散剂的 50 g 水中,全部加入后继续保持搅拌 2 min,并加入 20 mL 浓度为 4.0 mol/L 氢氧化钠溶液。通过加热控制温度分别在 70、80、90 ℃,反应 1 h 后取样处理并分析含硫量。不同温度下的脱硫情况见表 2。

表 2 不同温度下的煤炭脱硫效果 %

温度/℃	反应前 S	反应后 S	脱硫率
70, 1 h	2.06	1.54	25.2
80, 1 h	2.06	1.56	24.3
90, 1 h	2.06	1.37	33.5
微波, 5 min	2.06	0.78	62.1

由表 2 可知,在常规加热条件下,即使温度达到 90 ℃,其脱硫率也远达不到微波脱硫的效果,这与微波对含硫极性物质的特殊致热效应有关,微波能选择性地对介电常数高的极性物质产生较强的作用,而非极性的物质作用甚微,煤炭中的硫铁矿(FeS<sub>2</sub>)对微波吸收较强,能产生局部较高的温度,并且加入体系的水相试剂也能对微波产生较大的吸收,从而使反应活性提高,脱硫率远高于普通加热的效果,因此用微波能使普通加热无法实现或效果较差的反应得以更好的进行,提高转化率。

#### 3.4 煤粉粒径对脱硫效果的影响

将 500 g 山西大同精煤放入球磨机中进行研磨并筛选不同粒径的煤粉。分别取 50 g 各种粒径的煤粉进行微波脱硫实验,实验操作方法不变,测定其含硫量,粒径为 0.826~0.45 mm、0.45~0.165 mm、0.165~0.074 mm、0.074~0.051 mm。不同煤粉粒径的微

波脱硫效果如图 3 所示。

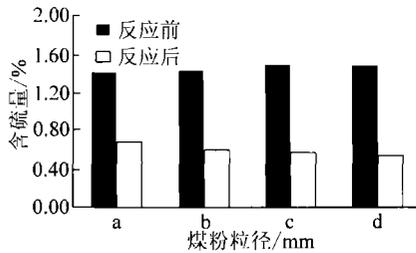


图 3 不同煤粉粒径的微波脱硫效果

a—0.826 ~ 0.45 mm; b—0.45 ~ 0.165 mm;  
c—0.165 ~ 0.074 mm; d—0.074 ~ 0.051 mm

由图 3 可知,当煤粉粒径不大于 0.45 mm 时,不同粒径煤粉在微波条件下脱硫效果均较好,这是由于微波对煤炭的穿透性较强,能达到内外都活化的作用。随着粒径的减小,由于接触表面积增大,反应速率更快,脱硫效果增强。可以通过调节煤粉的粒径来加强煤炭脱硫的效率。

### 3.5 不同种类煤炭的微波脱硫效果

将 50 g 不同煤种的煤粉(0.165 ~ 0.074 mm)分别加入到含分散剂的 50 g 水中,全部加入后继续保持搅拌 2 min,并加入 20 mL 浓度为 4.0 mol/L 的氢氧化钠溶液,在 350 W 微波条件下作用 5 min 后,冷却到室温,取样处理并测定其含硫量。选用的煤种分别是山东薛城肥煤、山东国宏精煤、陕西活鸡兔煤、山西阳泉精煤。不同煤种的微波脱硫效果如图 4 所示。

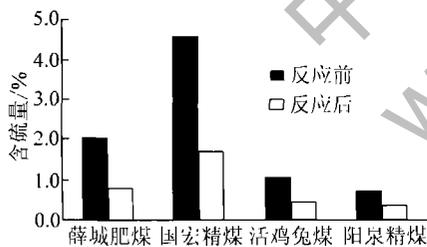


图 4 不同煤种的微波脱硫效果

由图 4 可知,微波脱硫对不同煤种的脱硫率有少许差别,这与煤中硫的种类和含量皆有关系,一般来说,含硫量低的煤种,其中的有机硫组成相对较多,而随着硫含量的上升,其中无机硫,特别是硫铁矿硫的含量不断上升,而碱液对无机硫的脱除效果要远远好于有机硫。对不同煤种的微波脱硫效果均比较理想。

### 3.6 煤炭微波脱硫后的性质变化

对山东薛城肥煤和山西大同动力原煤脱硫前后煤质进行分析,结果见表 3。

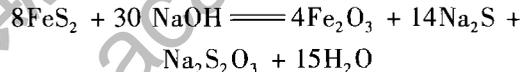
表 3 煤炭微波脱硫前后性质变化

性质	山东薛城肥煤		山西大同原煤	
	脱硫前	脱硫后	脱硫前	脱硫后
含硫量 $\omega(S)/\%$	2.06	0.78	1.20	0.58
发热量 $(MJ \cdot kg^{-1})$	27.6	28.3	27.9	28.1
灰分 $A_d/\%$	12.4	10.6	16.2	15.5
挥发分 $V_{daf}/\%$	33.6	34.2	30.2	31.5
煤灰熔融温度 $/^{\circ}C (T_2)$	1370	1380	1310	1321

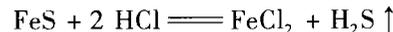
由表 3 可知,煤炭微波脱硫后,含硫量降低,同时由于燃烧性较差的硫铁矿硫和部分硫酸盐等成分随着脱硫而除去,相对来说煤的可燃基比例上升,因此其发热量有所上升,灰分减少,挥发分增加,煤灰熔融温度则变化不大,因此脱硫前后煤炭的硫含量大大降低,且品质有所提高。

### 3.7 煤炭中硫铁矿硫脱除机理

以硫铁矿为例,对煤炭的微波脱硫机理进行讨论。由于脱硫反应主要集中在无机硫的脱除方面,根据生成的产物分析,硫铁矿的主要成分  $FeS_2$  会发生如下反应:



在微波辐射下,少量的  $FeS_2$  会变成  $FeS$ ,这部分硫可以被盐酸洗脱。



而硫酸盐在水中的溶解度较大,因此在反应过程中溶解在水相中而去除。

## 4 结 论

笔者针对目前煤炭中含硫量较高的问题,进行微波条件下的碱法脱硫研究,取得以下研究结果:①快速、高效地脱除煤炭中含硫物,尤其针对硫铁矿硫具有良好的脱除效果;②采用 NaOH 碱液作为反应试剂,加入适量的分散剂(CTAB),脱硫效果较好;③针对多种煤种进行微波脱硫实验,脱硫效果均较好,且脱硫后煤炭品质有所提高。微波驱动在煤炭的脱硫方面具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 李成峰,任建勋,杜美利. 煤脱硫技术研究进展[J]. 煤炭技术,2004,23(3): 83-86.
- [2] Pattarapan Prasassarakich, Thitima Thaweessri. Kinetics of coal desulfurization with sodium benzoate [J]. Fuel, 1996, 75(7): 816-820.

- [3] S. Ratanakandilok, S. Ngamprasertsith, P. Prasassarakich. Coal desulfurization with methanol/water and methanol/KOH [J]. *Fuel*, 2001, 80(13): 1937 - 1942.
- [4] 张威,李文军. 煤的化学氧化脱硫技术及其研究[J]. *煤化工*, 2006, 34(3): 37 - 39.
- [5] Wendi Li, Eung Ha Cho. Coal Desulfurization with Sodium Hypochlorite [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(2): 499 - 507.
- [6] Roberto Garcia, Sabino R. Moinelo, Christopher J. Lafferty, et al. Pyrolytic Desulfurization of Some High - Sulfur Coals [J]. *Energy & Fuels*, 1991, 5(4): 582 - 586.
- [7] Quanrun Liu, Haoquan Hu, Shengwei Zhu, et al. Desulfurization of Coal by Pyrolysis and Hydrolysis with Addition of KOH/NaOH [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(4): 1673 - 1678.
- [8] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [9] C. O. Kapper. A. Stadler. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. 麻远等译. 微波在有机和医药化学中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [10] 邵明望, 张文敏. 微波化学与工程[M]. 合肥: 安徽大学出版社, 1999.
- [11] Zavitsanos PD, Bleiler KW. Coal desulfurization induces thermochemical, in situ reactions between sulfur and other elements in coal [P]. US Patent: 4076607, 1978.
- [12] S. Weng, Mössbauer. Analysis of the microwave desulfurization process of raw coal [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(9): 4680 - 4682.
- [13] Jorjani E, Rezai B, Vossoughi M, et al. Desulfurization of Tabas coal with microwave irradiation/peroxyacetic acid washing at 25, 55 and 85°C [J]. *Fuel*, 2004, 83(7 - 8): 943 - 949.

## Study on microwave-promoted desulfurization of coal

DING Nai-dong, FU Jia-wei, LI Zhao-xin, HE Qi-hui, HU Bai-xing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Microwave irradiation was introduced to promote desulfurization of coal. The influence factors were investigated including the coal varieties, particle size and the reagents. The efficiency of desulfurization of pyrites was mainly been studied. The results show that the reaction conditions are moderate with a relatively low system temperature and the qualities of coal could be maintained as well.

**Key words:** microwave; coal; desulfurization

(上接第 39 页)

## Study of CO<sub>2</sub> emission factors of coal combustion

GAO Xin<sup>1</sup>, WEI Gang<sup>1</sup>, LI Shi-jun<sup>1</sup>, MA Deng-qing<sup>1</sup>, HE Ming<sup>2</sup>

(1. Thermal Power Institute, Hebei Electric Power Research Institute, Shijiazhuang 050021, China;

2. Baoding Power Supply Company, Baoding 071000, China)

**Abstract:** Reliable prediction of CO<sub>2</sub> emission amount can provide a base for the calculation of CO<sub>2</sub> emission amount and reduction amount from coal-fired electricity generation unit. The predictive equations for CO<sub>2</sub> emission factors for coal combustion were developed with coal property data on different basis, as air dried basis, dry ash free basis. The predictive equations were checked by a different coal database.

**Key words:** thermal coal; carbon dioxide; emission factor; predictive equations