

煤岩显微组分热解过程中硫化氢的逸出特性

孙庆雷, 林云良, 祝 贺, 程传格, 陈立宗, 李恩霞

(山东省科学院 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014)

摘 要:在 TG-151 热天平上,利用在线质谱仪考察了兖州煤及其显微组分热解过程中硫化氢的逸出特征,并用一阶动力学方程对硫化氢的逸出动力学特性进行了分析。结果表明:镜质组在 480 °C 左右有较强的 H₂S 逸出峰,而惰质组在 587 °C 有较强的 H₂S 逸出峰,原煤在 473 °C 和 600 °C 左右出现较强的逸出峰,强度介于前两者之间;镜质组中脂肪族含硫化合物含量较高而惰质组中黄铁矿硫含量较高。逸出动力学计算结果表明,镜质组和惰质组热解过程中硫化氢逸出的表观活化能为 100 kJ · mol⁻¹ 和 344 kJ · mol⁻¹,原煤两个硫化氢逸出峰的逸出表观活化能分别为 113 kJ · mol⁻¹ 和 255 kJ · mol⁻¹。兖州煤热解过程中硫化氢不同的逸出强度和分布反映了镜质组和惰质组中硫存在形态和含量的差异,从而导致镜质组和惰质组在热解过程中硫化氢的不同逸出特征。

关键词:兖州煤; 显微组分; 热解; 硫化氢; 逸出特征; 逸出动力学

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2013)01-0032-06

Evolution Characteristic of H₂S during Pyrolysis of Yanzhou Coal Macerals

Sun Qinglei, Lin Yunliang, Zhu He, Cheng Chuang, Chen Lizong, Li Enxia

(Shandong Analysis and Test Center, Shandong Academy of Science, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract: The evolution characteristic of H₂S released from the pyrolysis of Yanzhou coal macerals in the TG-151 thermobalance was studied on line by using mass spectroscopy. And the evolution kinetics of H₂S was analyzed by means of one-order kinetic equation. The results show that vitrinite has higher H₂S evolution at 480 °C, and that inertinite does at 587 °C, while the parent coal does at 473 °C and 600 °C, the strength of which is between that of the former two, which indicates that vitrinite has higher aliphatic sulfur-containing compound content and that inertinite has higher pyretic-sulfur content. The evolution kinetic results showed that the evolution activation energy during the pyrolysis of vitrinite and inertinite was 100 kJ · mol⁻¹ and 344 kJ · mol⁻¹ respectively, while that of two H₂S evolution peaks during the pyrolysis of parent coal was 113 kJ · mol⁻¹ and 255 kJ · mol⁻¹. In addition, different strengths and distributions of the H₂S evolution reflect the difference in forms and content of sulfur in coal macerals, which results in different evolution characteristics during the pyrolysis of macerals.

Key words: Yanzhou coal; maceral; pyrolysis; H₂S; evolution characteristic; evolution kinetic

煤炭利用过程中产生的二氧化硫排放入大气中造成严重的酸雨污染。因此,从资源的可持续发展和环保的角度考虑,如何有效地抑制煤炭加工利用过程中硫的排放,实现煤的清洁高效利用,就成为人类所面临的一个重要课题。热解是煤转化过程的第一步,也是煤加工利用的主要途径,H₂S 是热解过程中最为主要的含硫热解气体产物之一,因此认识煤在热解过程中 H₂S 的逸出规律是实现过程控制、有效脱硫的前提^[1-4]。由于成煤原始物质、积聚环境和煤化过程的差异,造成煤的不同岩相组分中硫的存在形态也存在很大差异,进而对热解脱硫效果产生影响。课题组在研究^[5-8]显微组分热解特性和热解过程中含氧热解产物和气态烃类逸出特征的基础上,以兖州高硫煤的镜质组和惰质组为研究对象,详细考察了不同显微组分热解过

收稿日期: 2012-08-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21006060)

作者简介: 孙庆雷(1976—)男,山东博兴人,研究员,博士,主要从事煤化学基础研究。E-mail: sunqinglei@126.com

程中 H₂S 的逸出行为,分析了 H₂S 的逸出动力学特征,掌握不同显微组分在热解过程中 H₂S 的逸出的动态特征与规律,将 H₂S 的逸出规律与显微组分中硫的存在形态进行关联,以对显微组分热解过程中 H₂S 的生成和逸出规律有一个详细、深入的认识,为解决煤利用过程中硫的定向脱除和控制奠定基础。

1 实验部分

1.1 煤样

实验煤样为兖州煤,首先根据镜质组和惰质组外观和形态的差异,从原煤中手选富镜质组和富惰质组煤样,利用盐酸-氢氟酸法对手选的煤样进行深度脱灰^[9-10],然后采用 ZnCl₂ 重液分离法分离镜质组和惰质组,镜质组和惰质组最佳密度分离区间为 1.320~1.330 g/cm³ 和 1.400~1.410 g/cm³,兖州煤岩相组成、元素和形态硫的分析结果见表 1 和表 2。

表 1 兖州煤的岩相组成分析和元素分析表

Tab.1 The petrographical and element analysis of the Yanzhou coal

	φB/%			w%,daf				
	Vitrinite	Inertinite	Exinite	C	H	N	S	O(by difference)
兖州煤	92.1	4.5	3.4	76.71	5.00	1.36	1.23	15.70
镜质组	92.9	4.0	3.1	76.48	5.08	1.38	1.16	15.90
惰质组	39.0	59.5	1.5	77.98	4.54	1.23	1.63	14.62

1.2 实验装置及操作条件

热重实验在 CAHN 公司生产的 TG-151 热天平上进行,每次取样量 200 mg,常压 Ar 流量 180 mL/min,升温速率为 10 °C/min,加热到终温 900 °C,压力为 0.1 MPa。部分热解气体直接通过毛细管导入在线质谱分析仪进行分析。实验所用质谱仪为 Balzers

Omnistar™ 小型在线质谱分析仪,一定量的热解气体通过毛细管引入质谱,质谱离子化电压 40 V,每次取气量约 2 mL,质谱测量范围 1~300 amu,根据不同气体分子的质核比,采用多粒子通道模式设置不同的质核比检测通道,利用通道倍增器来放大采集的质谱电信号,每个离子采样时间间隔 21.64 s。实验过程中检测 H₂S 设置的质核比为 34.0。

表 2 样品的形态硫分析结果表

Tab.2 The analysis results of sulfur forms in samples w%

样品	S _{t,d}	S _{s,d}	S _{p,d}	S _{o,d}
兖州煤	1.31	0.054	0.520	0.74
镜质组	1.22	0.041	0.099	1.08
惰质组	1.72	0.042	1.130	0.55

St: total sulfur; Sp: pyritic sulfur; Ss: sulfate sulfur; So: organic sulfur.

2 结果与讨论

2.1 镜质组 H₂S 的逸出规律

煤热解过程中,煤中的硫分布在热解气、半焦和焦油中。其中, H₂S 是热解气中的主要含硫组分^[11]。兖州煤镜质组热解过程中 H₂S 的逸出曲线如图 1。可以看出,兖州煤镜质组热解时只有一个 H₂S 逸出峰,说明兖州煤镜质组热解时生成的 H₂S 主要来自同一类型的反应过程。从图 1 可以看出,对于兖州煤镜质组热解而言, H₂S 在 380 °C 左右开始生成,随着温度升高, H₂S 的逸出逐渐增加,在 480 °C 左右 H₂S 逸出达到最大值。之后,随着温度

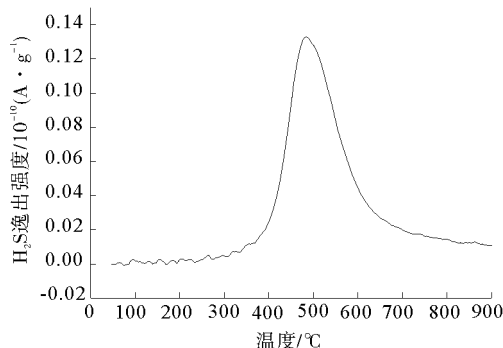


图 1 兖州煤镜质组热解气体中 H₂S 的逸出曲线图

Fig.1 The evolution curves of H₂S during the pyrolysis of vitrinite

升高,逸出逐渐减少,在 700 °C 左右逸出基本结束。一般来说, H₂S 在此温度区间的逸出峰是由煤中脂肪族含硫化化合物的热分解形成的^[12],其逸出峰所处温度较低,分布较宽,说明镜质组中脂肪族含硫化化合物稳定性较差,并且分布在一个较宽的范围,随着热解温度的升高,镜质组中的弱键依次断裂、部分以 H₂S 的形式逸出。

2.2 惰质组 H₂S 的逸出规律

兖州煤惰质组热解过程中 H₂S 的逸出曲线如图 2 所示。可以看出,兖州煤惰质组热解时只有一个逸出峰,说明兖州煤惰质组热解时生成的 H₂S 主要来自同一类型的反应过程。对于兖州煤惰质组热解而言, H₂S 在 560 °C 左右开始生成,随着温度升高, H₂S 逸出迅速增加,在 587 °C 左右 H₂S 逸出达到最大值。之后,随着温度升高,逸出迅速减少,临近逸出结束时,逸出稍有拖尾,在 700 °C 左右逸出基本结束。一般来说, H₂S 在此温度区间的逸出峰是由煤中的黄铁矿硫分解而形成的^[2],该逸出峰的特点是逸出温度较高,分布较窄,说明原煤中该类型的硫稳定性高,从其逸出分布较窄,并且逸出拐点突然升高可以看出,该类型硫的稳定性相似,可以认为此逸出区间的 H₂S 主要来自煤中的黄铁矿硫的热分解过程。

2.3 原煤 H₂S 的逸出规律

兖州煤热解过程中 H₂S 的逸出曲线如图 3(a)所示。可以看出,兖州煤热解时有两个逸出峰,说明兖州煤热解时生成的 H₂S 来自两个不同类型的反应过程,这可能与兖州煤中硫的存在形态有关。由于两个峰部分重叠,导致第一个峰的终止温度和第二个峰的起始温度不好确定,因此利用分峰软件,将逸出曲线近似看做符合 Gaussian 分布的曲线,对曲线进行了分峰。

从图 3(b)的分峰曲线可以看出,对于兖州煤热解时第一个逸出峰而言, H₂S 在 400 °C 左右开始生成,随着温度升高, H₂S 的逸出逐渐增加,在 473 °C 左右 H₂S 逸出达到最大值,之后,随着温度升高,逸出逐渐减少,在 580 °C 左右逸出基本结束。一般来说, H₂S 在此温度区间的逸出峰是由煤中脂肪族含硫化化合物的热分解形成的^[10],其逸出峰逸出温度较低,分布较宽,说明原煤中脂肪族含硫化化合物稳定性较差,并且分布在一个较宽的范围,随着热解温度的升高,煤中的弱键依次断裂而部分以 H₂S 的形式逸出。对于兖州煤热解时第二个逸出峰而言, H₂S 在 520 °C 左右开始生成,随着温度升高, H₂S 的逸出逐渐增加,在 600 °C 左右 H₂S 逸出达到最大值,之后,随着温度升高,逸出逐渐减少,在 700 °C 左右逸出基本结束。一般来说, H₂S 在此温度区间的逸出峰是由煤中的黄铁矿硫分解而形成的^[2],该逸出峰的特点是逸出温度较高,分布较窄,说明原煤中该类型的硫稳定性高,从其逸出分布较窄,并且逸出拐点突然升高可以看出,该类型硫的稳定性相似,可以认为此逸出区间的 H₂S 主要来自煤中的黄铁矿硫的热分解过程。

利用分峰后的曲线进行积分发现,对兖州原煤而言, 28% 的 H₂S 逸出来自脂肪族含硫化化合物, 72% 的 H₂S 逸出来自黄铁矿,因此对兖州煤而言,热解过程中黄铁矿硫对 H₂S 的生成起非常重要的作用。同时,对比兖州煤、镜质组和惰质组的 H₂S 逸出曲线可以看出,热解过程中镜质组 H₂S 的逸出峰与原煤 H₂S 的第一个逸出峰的峰形和逸出温度基本一致,而惰质组 H₂S 的逸出峰与原煤 H₂S 的第二个逸出峰的峰形和逸出温度基本一致,因此可以认为热解过程中镜质组是原煤第一个 H₂S 逸出峰的主要贡献者,而惰质组是原煤第二个 H₂S 逸出峰的主要贡献者。

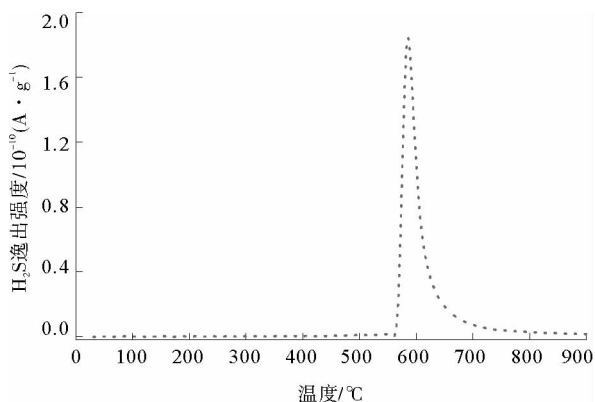


图 2 兖州煤惰质组热解气体中 H₂S 的逸出曲线图

Fig. 2 The evolution curves of H₂S during the pyrolysis of Inertinite

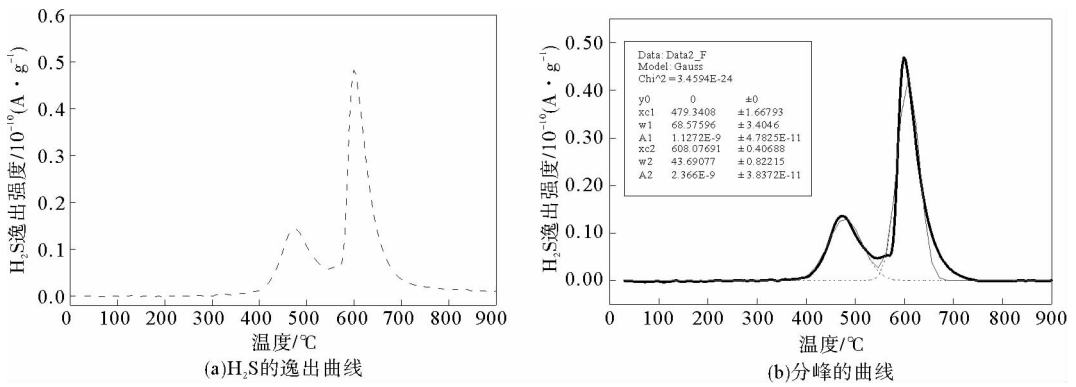


图3 兖州原煤热解气体中 H₂S 的逸出曲线和分峰曲线图

Fig. 3 The evolution curves and fit curves of H₂S during the pyrolysis of Yanzhou coal

2.4 显微组分热解过程中的 H₂S 逸出动力学

2.4.1 动力学模型

由于煤热解脱硫过程比较复杂,存在较多的交叉影响因素,对该过程进行动力学研究比较困难,关于热解过程中硫的析出动力学数据有限。Kelemen 等^[13]利用程序升温脱附法 (temperature programmed desorption, TPD) 数据分析了硫化氢气体逸出的动力学参数。Garcia 等^[14]利用快速热解法采用单一反应模型确定硫析出动力学参数,不考虑煤中硫的形态,认为煤中的硫直接转化为气态产物,因此对含硫气体逸出动力学的研究大都以总包一级反应模型来描述^[14-15]。

煤热解脱硫过程中含硫气体逸出可表示为: (Coal-S) → (Gas-S)

(Coal-S) 代表煤中固相含硫化合物的物质; (Gas-S) 代表生成的某种含硫气体。

因此生成 H₂S 的反应速率可表示为:

$$\frac{da}{dt} = k(1-a)^n; \quad (1)$$

$$a = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_t - [\text{H}_2\text{S}]_0}{[\text{H}_2\text{S}]_\infty - [\text{H}_2\text{S}]_0} \quad (2)$$

其中: a 为时间 t 时的转化率; $[\text{H}_2\text{S}]_\infty$ —反应完成时逸出的 H₂S 总量; $[\text{H}_2\text{S}]_t$ —时间 t 时 H₂S 的逸出量; $[\text{H}_2\text{S}]_0$ — $t=0$ 时 H₂S 的逸出量。

假定 H₂S 气体逸出反应是一级反应,因此式(1)可表示为:

$$\frac{da}{dt} = k(1-a) \quad (3)$$

反应速率常数 k 服从阿伦尼乌斯定律:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

其中: A 为指前因子; E_a 为表观活化能。

将式(4)代入(3)得:

$$\frac{da}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1-a) \quad (5)$$

在线性升温下,升温速率

$$h = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

整理得到:

$$\frac{da}{(1-a)} = \frac{A}{h} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

对式(7)两边积分,等式右边积分项采用 Coat-Redfern^[15]近似,然后两边取对数得:

$$\ln\left(\frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{hE_a}\left(1-\frac{2RT}{E_a}\right)\right) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (8)$$

在反应温度区间内, $\frac{E_a}{RT} \gg 1$, 因此式(8)左边对 $\frac{1}{T}$ 作图为一 条直线, 直线的斜率为 $-\frac{E_a}{R}$, 截距为

$\ln\left(\frac{AR}{hE_a}\left(1-\frac{2RT}{E_a}\right)\right)$, 从而可求出逸出的表观活化能和指前因子。

2.4.2 动力学分析结果

利用此动力学模型计算的兖州原煤及其显微组分热解过程中硫化氢逸出动力学参数见表 3。从表 3 可以看出, 镜质组热解过程中硫化氢逸出的表观活化能为 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 原煤第一个硫化氢逸出峰的逸出表观活化能为 $113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两个逸出峰对应的硫化氢逸出的表观活化能相似, 这主要是因为镜质组和原煤的第一个逸出峰主要来自煤中脂肪族含硫化合物的热分解, 两个逸出峰的产生机理相似, 因此导致两个逸出峰对应的硫化氢逸出的表观活化能相似。惰质组热解过程中硫化氢逸出的表观活化能为 $344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 原煤第二个硫化氢逸出峰的逸出表观活化能为 $255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 惰质组和原煤第二个逸出峰都是主要来自煤中黄铁矿硫的热分解, 但是两个逸出峰对应的硫化氢逸出的表观活化能相差较大, 这可能是因为经酸抽提后, 惰质组中的矿物质含量较原煤中大大降低, 原煤较高的矿物质含量的催化作用导致原煤第二个硫化氢逸出的表观活化能降低。

表 3 兖州原煤及其显微组分热解过程中 H_2S 逸出动力学参数表
Tab. 3 The H_2S evolution kinetic parameters during the pyrolysis of Yanzhou coal and macerals

	温度区间/°C	线性回归系数	表观活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
镜质组	300~700	0.98	100
惰质组	560~720	0.96	344
原煤	300~550	0.96	113
	560~740	0.97	255

3 结论

- 1) 镜质组在 $480 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右有较强的 H_2S 逸出峰, 而惰质组在 $587 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右有较强的 H_2S 逸出峰, 说明镜质组中脂肪族含硫化合物含量较高, 惰质组中黄铁矿硫含量较高。
- 2) 兖州原煤在 $473 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现两个较强的 H_2S 逸出峰, 逸出强度介于镜质组和惰质组之间, 说明镜质组和惰质组是原煤中两个逸出峰的主要贡献者。
- 3) 硫化氢逸出动力学研究结果表明, 镜质组和惰质组热解过程中硫化氢逸出的表观活化能为 100 和 $344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 原煤两个硫化氢逸出峰的逸出表观活化能分别为 113 和 $255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 4) 兖州煤及其显微组分热解过程中硫化氢不同的逸出强度和分布反映了镜质组和惰质组中硫存在形态和含量的差异, 也进一步说明了煤中硫的存在形态与热解过程中硫化氢逸出行为之间存在的密切关系。

参考文献:

[1] Sugawara K, Tozuko Y, Sugawara T. Effect of heating rate and temperature on pyrolysis desulfurization of abituminous coal [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 37: 73-85.

[2] Ibarra J, Bonet A, Moliner R. Release of volatile sulfur compounds during low temperature pyrolysis of coal [J]. Fuel, 1994, 73(6): 933-939.

[3] Gryglewicz G. Effect of high temperature pyrolysis in sulfur removal from coal [J]. Fuel Processing Technology, 1996, 46: 217-226.

[4] Gryglewicz G, Jasienko S. The behavior of sulfur forms during pyrolysis of low-rank coal [J]. Fuel, 1992, 71(11): 1225-1229.

[5] 齐永琴, 李文, 陈皓侃, 等. 义马煤的流化床热解脱硫研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2002, 32(2): 128-132.

Qi Yongqin, Li Wen, Chen Haokan, et al. Research on desulfurization of Yima coal through pyrolysis in fluidized-bed reactor [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2002, 32(2): 128-132.

[6] Qi Y, Li W, Chen H, et al. Desulfurization of coal through pyrolysis in a fluidized-bed reactor under nitrogen and $0.6\% \text{ O}_2\text{-N}_2$ atmosphere [J]. Fuel, 2004, 83(16): 2189-2194.

[7] 孙庆雷, 李文, 李保庆. 神木煤显微组分热解特性研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30(3): 272-276.

- Sun Qinglei, Li Wen, Chen Haokan, et al. Study on pyrolysis of maceral concentrate from Shenmu coal[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2001, 30(3): 272-276.
- [8] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 等. 神木煤显微组分热解的 TG-MS 研究[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(6): 664-669.
- Sun Qinglei, Li Wen, Chen Haokan, et al. TG-MS study on pyrolysis behavior of Shenmu coal macerals[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2003, 32(6): 664-669.
- [9] 陈皓侃, 李保庆, 张碧江. 矿物质对煤热解和加氢热解含硫气体生成的影响[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(1): 5-10.
- Chen Haokan, Li Baoqing, Zhang Bijiang. Effects of mineral matter on evolution of sulfur-containing gases in pyrolysis and hydrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(1): 5-10.
- [10] 黄瀛华, 王曾辉, 杭月珍. 煤化学及工艺学实验[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1988: 36-45.
- [11] Amir A. Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulfur in coal-gas reaction: A review[J]. Fuel, 1978, 57(4): 201-212.
- [12] Calkins W. Investigation of organic sulfur-containing structures in coals by flash pyrolysis experiment[J]. Energy and Fuels, 1987, 1: 59-64.
- [13] Kelemen S, Vaughn S, Gorbaty M, et al. Transformation kinetics of organic sulphur forms in Argonne Premium coals during pyrolysis[J]. Fuel, 1993, 72(5): 645-653.
- [14] Garcia L, Hampartsoumian E, Williams A. Determination of sulphur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal[J]. Fuel, 1995, 74: 1072-1079.
- [15] Coat A, Redfern J. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201: 68-69.

(责任编辑: 吕海亮)

“能源与环境材料”研究专栏征稿

征稿范围:

- ◇ 煤的清洁利用
- ◇ 氢能及燃料电池材料
- ◇ 太阳能与电池材料
- ◇ 光催化材料
- ◇ 环境资源与环境材料化学
- ◇ 海洋能利用及相关材料
- ◇ 风能利用与相关材料
- ◇ 新型储能材料
- ◇ 生物能源
- ◇ 新型可再生能源开发利用

欢迎相关领域专家学者和工程技术人员踊跃投稿, 来稿请注明“能源与环境材料”研究专栏。稿件通过专家评审后优先发表, 优稿优酬。

投稿平台: http://xuebao.sdust.edu.cn/index_z.asp

电子邮箱: zkchem@sdust.edu.cn, sdustzkb@163.com

联系电话: 0532-86057859

山东科技大学学报(自然科学版)编辑部