

NO₂-N₂O₄ 体系脱除煤中硫的研究

武伟^{1,2*}, 刘晋芳¹, 宋璇^{1,3}, 彭垠¹

(1. 山西焦煤集团有限责任公司脱硫项目组, 山西太原 030024;

2. 山西焦煤集团飞虹化工股份有限公司, 山西临汾 041606;

3. 西山煤电集团有限责任公司屯兰矿选煤厂, 山西古交 030206)

摘要:采用 NO₂-N₂O₄ 体系脱除粒度为 ~6 mm 煤中的硫。实验结果表明,液固比增大和延长氧化时间有利于脱硫、脱灰,但是脱硫后的煤粒度减小,质量和挥发分增加,粘结性丧失。进一步推测了 NO₂-N₂O₄ 体系的脱硫机理。NO₂-N₂O₄ 体系氧化不具有选择性,存在副反应。

关键词: 脱硫; 精煤; NO₂-N₂O₄

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0195-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.042

A coal desulfurization study by NO₂-N₂O₄ system

WU Wei^{1,2*}, LIU Jin-fang¹, SONG Xuan^{1,3}, PENG Yin¹

(1. Desulfurization Project Team, Shanxi Coking Coal Group Co., Ltd., Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Coking Coal Group Feihong Chemical Co., Ltd., Linfen 041606, China;

3. Tunlan Coal Preparation Plant, Xishan Coal Electricity Group Co., Ltd., Gujiao 030206, China)

Abstract: A NO₂-N₂O₄ system is employed to remove sulfur in clean coal with a particle size of about 6 mm. First, a certain weight of coal has reacted with a certain volume of NO₂-N₂O₄ system for several minutes, then NO₂ escapes from coal in several hours and finally the oxidized coal is washed by water, and sampled. The test results show that both the increasing liquid-solid ratio and prolonging oxidation time are favorable for removal of sulfur and ash, but the particle size of desulfurized coal reduces but the weight and volatile matter increase, and coal loses its caking property. The desulfurization mechanism is surmised as that N₂O₄ diffuses into coal pores more easily and oxidizes coal. Some of N₂O₄ decompose thermally into NO₂, which escapes from coal with oxidation products. However, the oxidation by NO₂-N₂O₄ system is not selective.

Key words: desulfurization; cleaned coal; NO₂-N₂O₄

煤中硫的存在形式可分为无机硫和有机硫两类,前者包括硫酸盐硫、硫铁矿硫和元素硫;后者包括硫醇类、硫醚类、(亚)砷类、噻吩类等。无机硫属于矿物质,而有机硫赋存形态与煤的煤化程度有关。在低煤化程度的煤中,有机硫以相对分子质量较低的硫醇、硫醚为主;在高煤化程度的煤中,有机硫以芳构化的噻吩为主。

我国高硫煤储量在煤炭总储量中所占比例约为 1/3,并且高硫煤的开采比例在逐年提高^[1]。煤炭燃前脱硫研究是洁净煤技术的重要课题之一,目前煤炭燃前脱硫的主要方法有物理法、化学法和生物法 3 种。物理法主要通过洗选煤脱除煤中的无机硫(硫铁矿硫和硫酸盐硫);生物法既可脱除煤中的有机硫也可脱除无机硫,但脱硫周期较长;而化学法则可以较快脱除煤中的硫尤其是有机硫。目前的化学

脱硫法有还原、氧化、微波处理、碱处理、热解等。关于还原法脱硫, Li 等^[2]和 Shen 等^[3]优化了 NaBH₄ 水溶液处理兖州煤和燕山煤(粒度最大为 0.25 mm)脱硫反应条件以及水煤浆(粒度为 0.106 mm)中添加 NaBH₄ 的参数。关于氧化法脱硫, Li 等^[4]优化了 NaClO 溶液脱除匹兹堡 8 号煤和伊利诺斯 6 号煤(粒度均为 0.203 mm)中硫的条件。在微波法脱硫方面,马祥梅等^[5]研究了微波辐照脱除硫醇类、硫醚类的最佳频段;张望等^[6]探究了微波与碱共处理脱硫机制,主要是通过热效应促进 NaOH 与煤中的有机硫化合物发生反应,同时也能促进煤中键能较小的 C—S 键直接发生断裂。关于热解法脱硫,马玉川^[7]研究了 P₂O₅、KCl、(NH₄)₂MoO₄ 3 种脱硫助剂对褐煤热解过程中半焦脱硫的影响。

本实验采用 NO₂-N₂O₄ 体系脱除粒度为 ~6 mm

煤中的硫,属于氧化脱硫法,并探索了其脱硫机理。目前尚未有文献报道用该氧化剂脱除~6 mm 粒级煤中的硫。

1 实验部分

1.1 材料、药品及仪器

选择山西汾西高阳瘦精煤(代号 GY)和山西太原选煤厂电精煤(代号 TX)作为煤样,筛取 6 mm 煤样若干备用(粒度为~6 mm),化验结果见表 1。

表 1 煤样硫分和灰分

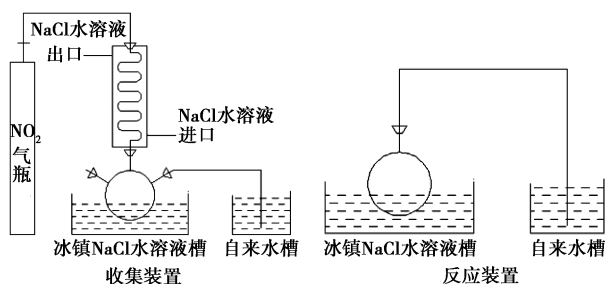
煤种	硫分/%	灰分/%
GY	1.94	8.45
TX	1.44	15.49

NO₂ 气瓶;工业级 NaCl。

GP-510 潜水泵;Φ 6 mm×1 mm 聚四氟乙烯管;DF-101S 集热式磁力搅拌器;SHZ-D(Ⅲ)循环水式多用真空泵;聚四氟乙烯磁力搅拌子(Φ 3 mm×5 mm);SDS-IV a 定硫仪;SDTGA200 灰挥发测硫仪。

1.2 实验装置

实验装置见图 1。N₂O₄ 收集装置:将 NO₂ 气瓶中的 NO₂ 导出,经串联的两节蛇形冷凝管冷凝,在三口烧瓶中收集;制冷剂为冰镇 NaCl 水溶液;收集装置放在冰柜中。脱硫反应装置:用一个 250 mL 单口烧瓶作为反应器;烧瓶通过铁架台固定在盛有适量冰镇 NaCl 水溶液的水浴锅中。



注:反应装置 N₂O₄ 加入口也是反应完毕后气体的排出口。

图 1 实验装置简图

1.3 实验步骤

1.3.1 N₂O₄ 的制备

配置一定量的 15% NaCl 水溶液作为冷凝管壳程循环冷凝剂备用。按图 1 安装收集装置。打开 NO₂ 气瓶阀门,调节气体流量,开始制备 N₂O₄,时刻关注三口烧瓶中 N₂O₄ 的体积并做好相关记录,同

时确保制备系统安全稳定运行。当收集的 N₂O₄ 达到实验所需体积时,及时关闭 NO₂ 气瓶。

1.3.2 脱硫反应

称取一定量的 GY 煤放入预先盛有 1 颗磁力搅拌子的 250 mL 单口烧瓶中。将单口烧瓶置于盛有适量冰镇 NaCl 水溶液的磁力搅拌水浴锅中,接通水浴锅电源,调试磁浮子在煤样中部搅拌煤样。冰镇该烧瓶数分钟。将三口烧瓶中收集的 N₂O₄ 全部倒入上述单口烧瓶中,打开水浴锅的磁力搅拌器,调节磁浮子的搅拌频率,反应开始计时。反应一定时间后,打开单口烧瓶的橡胶塞,使 N₂O₄ 自然挥发。挥发完的煤样经烘烤、降温、水洗(pH 试纸测试滤液为中性为止)后,制样并进行化验。

1.4 实验条件

脱硫实验探讨的影响条件详见表 2。

表 2 实验条件

因素	水平
煤种	GY, TX
煤粒度/mm	~6
N ₂ O ₄ 体积(mL):煤质量(g)	1:1, 1:1.5, 1:2
反应时间/min	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5

1.5 分析方法

对煤样进行工业分析、元素分析和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析。

2 结果与讨论

2.1 GY 煤脱硫

2.1.1 GY 煤脱硫反应条件

GY 煤脱硫反应条件见表 3。

表 3 GY 煤脱硫反应条件

N ₂ O ₄ 体积/mL	煤质量/g	液固比	反应时间/min
50	50	1:1	2

2.1.2 GY 煤脱硫反应前后化验指标

GY 煤脱硫反应前后工业分析和元素分析见表 4。

由表 4 可知,脱硫反应后煤样灰分降低,这是因为煤中碱性灰分(碱金属氧化物)与 NO₂ 发生中和反应,产物以硝酸盐的形式附着在煤粒中。脱硫后的煤固定碳含量锐减约一半,挥发分上涨约两倍,

表4 GY煤工业分析和元素分析

检测指标	脱硫前	脱硫后
灰分 $A_{ad}/\%$	8.45	5.52
挥发分 $V_{ad}/\%$	17.26	54.23
固定碳 $FC_{ad}/\%$	74.22	38.86
全硫 $S_{t,d}/\%$	1.94	1.39
碳 $C_d/\%$	80.36	63.55
氢 $H_d/\%$	4.01	2.50
氮 $N_d/\%$	1.33	4.87
氧 $O_d/\%$	3.92	22.16
焦渣特征	4	0

GY瘦煤氧化成褐煤。硫分降低,表观脱硫率为28.35%。碳和氢含量下降,脱硫前碳氢原子个数比值为1.67,脱硫后的碳氢原子个数比值为2.11,说明氢元素的下降幅度高于碳元素。氮和氧含量增加,脱硫前氮氧原子个数比值为1.01,脱硫后的氮氧原子个数比值为0.25,说明氧原子个数增加高于氮原子的两倍。从焦渣特征值可以看出,反应后的煤粘结性完全丧失。

2.1.3 GY煤脱硫前后红外光谱分析

GY煤脱硫前后的红外光谱见图2。

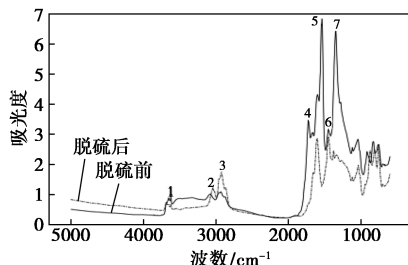


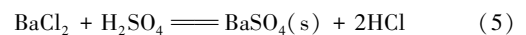
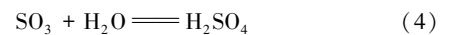
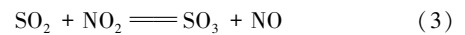
图2 GY煤脱硫前后的红外光谱图

由图2可知,1号峰在 $3750\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 是煤中结晶水的特征峰^[8],脱硫反应前后煤样中的结晶水含量没有明显变化;2号峰在 $3150\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 是芳香族C—H的伸缩振动峰^[9],脱硫后的煤样中芳香族C—H含量较高,说明脱硫后的煤分子骨架芳碳率较高;3号峰在 $3000\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 是脂肪族C—H的伸缩振动峰^[9],脱硫后的煤样中甲基和亚甲基含量较高,这解释了脱硫后煤中的挥发分较高的原因;4号峰 $1800\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 是酯、醛、酮、羧酸的C=O伸缩振动峰^[10],脱硫后的煤样中羰基特征峰几乎消失,推断脱硫反应中羰基被氧化;5号峰 $1650\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 是芳香环C=C的伸缩振动峰^[10],脱硫

后的煤样中C=C比脱硫前煤样少,推断C=C发生加成反应或氧化反应;6号峰 $1500\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 对应的是亚硝基N=O(芳香族)^[11],脱硫后的煤样中亚硝基含量增加,推断氧化脱硫反应伴随硝基取代反应;7号峰在 1260 cm^{-1} 附近,是酚、醇、醚、酯的C—O振动峰,脱硫后的煤样中C—O被氧化导致其含量降低^[12]。

2.1.4 GY煤脱硫反应挥发气体定性分析

将 N_2O_4 自然挥发气体导入 BaCl_2 蒸馏水溶液中不断有白色沉淀生成,初步断定该沉淀为 BaSO_4 ,相关化学反应式如下:



上述现象说明, $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系脱硫法的确能使煤中的硫分甚至是有机硫氧化为硫氧化物(SO_2 、 SO_3),并随着氮氧化物气体一同脱离煤表面。

2.2 TX煤脱硫

2.2.1 TX煤脱硫反应条件

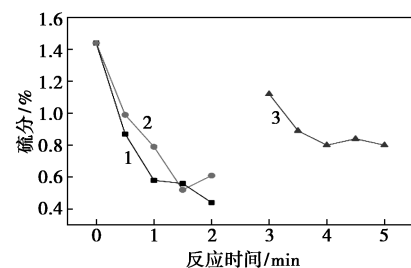
TX煤脱硫反应条件见表5。

表5 脱硫反应条件

N_2O_4 体积/mL	煤质量/g	液固比	反应时间/min
50	50	1:1	0.5、1、1.5、2
50	75	1:1.5	0.5、1、1.5、2
50	100	1:2	3、3.5、4、4.5、5

2.2.2 脱硫反应条件对TX煤质的影响

脱硫反应条件对TX煤质的影响见图3~图7。

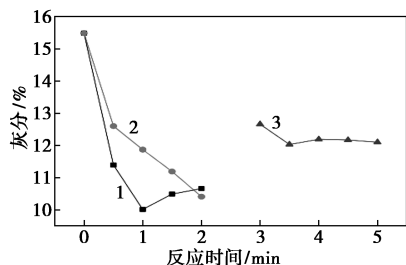


1—液固比1:1;2—液固比1:1.5;3—液固比1:2

图3 表观硫分变化

由图3可以看出,与液固比1:1.5相比,相同反应时间,液固比1:1时硫分降幅更大,最低降至0.44%;与液固比1:2相比,液固比1:1时脱硫用时更短,硫分降得更低。这是因为液固比为1:1时

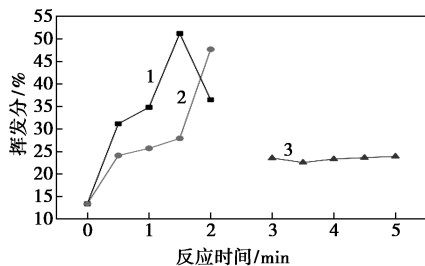
N_2O_4 完全浸没煤,而液固比为 1:2 时 N_2O_4 未完全浸没煤。说明当 N_2O_4 过量,即液固比为 1:1 和 1:1.5 时,反应时间是脱硫的主要影响因素;当煤过量,即液固比为 1:2 时,延长反应时间硫分先降低后趋于稳定,液固比是脱硫的主要影响因素。



1—液固比 1:1;2—液固比 1:1.5;3—液固比 1:2

图 4 表观灰分变化

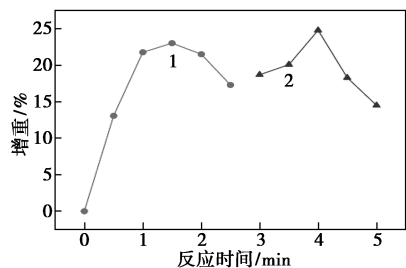
由图 4 可以看出,与液固比 1:1.5 相比,相同反应时间,液固比 1:1 时灰分降幅更大,最低降至 10.01%;与液固比 1:2 相比,液固比 1:1 时脱灰用时更短,灰分降得更低。这是因为液固比为 1:1 时 N_2O_4 完全浸没煤,而液固比为 1:2 时 N_2O_4 未完全浸没煤。说明当 N_2O_4 过量,即液固比为 1:1 和 1:1.5 时,反应时间是脱灰的主要影响因素;当煤过量,即液固比为 1:2 时,延长反应时间灰分先降低后趋于稳定,液固比是脱灰的主要影响因素。



1—液固比 1:1;2—液固比 1:1.5;3—液固比 1:2

图 5 表观挥发分变化

由图 5 可以看出,与液固比 1:1.5 相比,相同反应时间,液固比 1:1 时挥发分增幅更大,最高可达

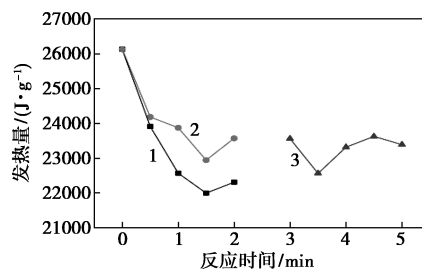


1—液固比 1:1.5;2—液固比 1:2

图 6 质量变化

51.17%;与液固比 1:2 相比,液固比 1:1 时挥发分增加更快,增幅更高。说明液固比增大,氧化煤的挥发分增大。进一步可以推测 $NO_2-N_2O_4$ 固态氧化产物属于挥发分。

由图 6 可以看出, N_2O_4 氧化后的煤质量增加,说明 NO_2 以某种形态固定到煤中。煤中碱性灰分(碱金属氧化物)与 NO_2 发生中和反应生成硝酸盐,该氧化反应伴随硝基取代反应,取代了煤分子中的部分基团。

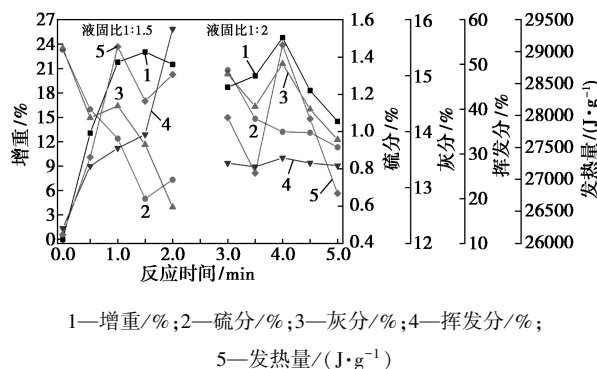


1—液固比 1:1;2—液固比 1:1.5;3—液固比 1:2

图 7 表观恒容低位发热量变化

由图 7 可以看出,同一液固比,发热量随反应时间延长先降低后增高。这是由于反应初期硫分降低的氧化反应热和灰分降低的中和反应热高于挥发分增加的燃烧热;反应后期灰分不再降低,硫分降低的氧化反应热低于挥发分增加的燃烧热。由盖斯定律可知, $NO_2-N_2O_4$ 体系脱硫反应放出的热量可由脱硫前后煤的发热量差值来估算,该氧化脱硫反应热小于 $8\ 360\ J/g$ 。

图 8 修正了液固比 1:1.5 和 1:2 反应后增重的煤中硫分、灰分、挥发分和发热量指标。



1—增重/%;2—硫分/%;3—灰分/%;4—挥发分/%;5—发热量/ $(J \cdot g^{-1})$

图 8 修正后的硫分、灰分、挥发分、发热量变化

由图 8 可知,硫分降低,灰分降低,挥发分升高,发热量升高。脱硫率最高达 55.5%,脱灰率最高达 18.33%,挥发分在 27%~30%,发热量 $26\ 752 \sim 28\ 842\ J/g$ 。

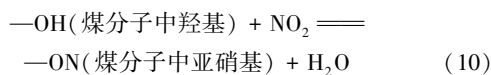
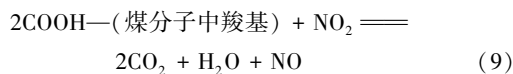
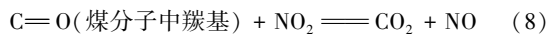
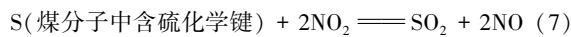
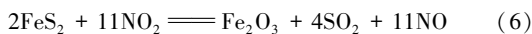
3 $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系脱硫机理

$\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系脱硫反应分为4步:第一步液态、非极性的 N_2O_4 更容易扩散进入煤粒微孔,由表及里,逐层氧化;第二步 NO_2 与煤中碱性灰分发生中和反应,氧化煤中的硫醇、硫醚等,放出一部分反应热, N_2O_4 受热分解为 NO_2 ;第三步煤分子发生热分解反应,与 NO_2 发生开环、氧化反应,从而脱除煤中的噻吩硫;第四步硫氧化物 (SO_2 或 SO_3) 与气态氮氧化物一同逸散脱离煤表面,从而实现煤中硫分的脱除。

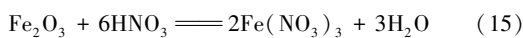
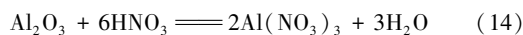
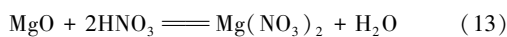
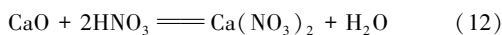
由于 $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系氧化脱硫反应不具有选择性,与煤分子中其他化学键、官能团也发生反应。煤固态氧化产物中主要包括酸性矿物质(如 SiO_2)、硝酸盐、硝基取代有机物、没有被氧化的煤分子。

$\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系氧化脱硫包括如下反应:

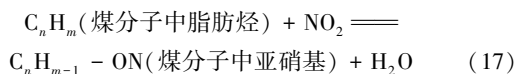
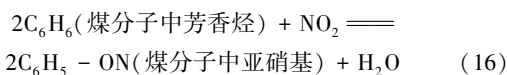
脱硫煤气态氧化产物:



煤中碱性灰分与 NO_2 中和反应生成硝酸盐:



脱硫后的煤中挥发分[沸点 $< (900 \pm 10)^\circ\text{C}$]:



4 结论

(1) 肉眼观察脱硫后的煤粒度显著减小。这是由于 $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系中液态、非极性的 N_2O_4 更容易扩散进入煤粒微孔,与煤发生氧化反应,放出热量,部分未反应的 N_2O_4 受热分解为气态 NO_2 ,与煤的氧化产物一同逸散脱离煤粒表面,同时煤粒微孔结构受到严重破坏。

(2) 随着液固比增大和氧化时间增加,脱硫率和脱灰率增大。脱硫率最高达 55.5%, $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系能够脱除煤中的有机硫;脱灰率最高达 18.33%, $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系仅能脱除煤中的碱性灰分; $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 固态氧化产物属于挥发分,导致氧化煤挥发分显著升高。

(3) $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 体系氧化脱硫后的煤粘结性完全丧失。

本实验下一步将探究煤中脱除的有机硫形态,如气体产物中含硫化合物的定性分析;脱硫后的煤经水洗,对滤液中硫的形态进行定性分析。

本实验尚处于实验室阶段,该法若中试甚至工业化建议采用工业废气中氮氧化物脱除煤中的有机硫。

参考文献

- [1] 胡颖,沈怡青,胡维淳,等.高硫煤的清洁利用[J].煤炭加工与综合利用,2017,(7):87-89.
- [2] Li Z L, Sun T H, Jia J P. An extremely rapid, convenient and mild coal desulfurization new process: Sodium borohydride reduction[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91: 1162-1167.
- [3] Shen Y F, Sun T H, Jia J P. Novel desulfurization method of sodium borohydride reduction for coal water slurry[J]. Energy & Fuels, 2011, 25: 2963-2967.
- [4] Li W D, Cho E H. Coal desulfurization with sodium hypochlorite[J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 499-507.
- [5] 马祥梅,张明旭,闵凡飞,等.微波场炼焦煤中硫醚/硫醇类有机硫的脱除[J].煤炭转化,2016,39(4):51-55.
- [6] 张望,黄胜,吴诗勇,等.微波与氢氧化钠共处理脱除煤中有机硫的研究[J].华东理工大学学报(自然科学版),2015,41(4):429-434,476.
- [7] 马玉川.工艺条件与助剂对褐煤热解过程固相硫脱除规律的影响研究[D].太原:太原理工大学,2019.
- [8] 李艳红,訾昌毓,常丽萍,等.低阶煤中含氧官能团的测定[J].煤炭技术,2018,37(9):366-369.
- [9] 朱学栋,朱子彬,韩崇家,等.煤中含氧官能团的红外光谱定量分析[J].燃料化学学报,1999,27(4):335-339.
- [10] 缪宇龙,姚楠,李小年.煤官能团的表征方法概述[J].浙江化工,2015,46(1):43-48.
- [11] 王凯兴,靳凯,龚志军,等.程序升温下不同煤含氮基团转化的显微红外研究[J].煤炭转化,2017,40(4):1-5.
- [12] 张代钧,鲜学福.煤大分子中官能团的红外光谱分析[J].重庆大学学报,1990,13(5):63-67. ■