

煤热解过程中含硫气体的释放特征*

尹 浩 刘桂建** 刘静静

(中国科学技术大学地球和空间科学学院,中国科学院壳幔物质与环境重点实验室,合肥,230026)

摘 要 利用热解炉-高分辨飞行时间质谱联用仪和热解炉-同步辐射光电离飞行时间质谱仪检测不同含硫量的煤 IBC105 和 C22650 在热解过程中释放的 8 种含硫气体,并对这 8 种含硫气体的释放规律进行了分析. 实验结果表明,在 200 ℃—400 ℃ 的热解区间内含硫气体释放相对较多,表明硫元素大部分是以有机态的形式在煤中赋存,而且芳香硫相对于脂肪硫含量较多;同时含硫量较高的煤 IBC105 中噻吩硫的热解释放量,较煤 C22650 多;由于煤中芳香性有机物的裂解多以苄基的形式出现,因此在两种煤中二苄基硫醚释放量都较噻吩或者苯并噻吩多.

关键词 煤, 热解, 硫.

煤中的含硫化合物主要包括有机硫和无机硫,在煤的热解过程中,各种含硫化合物会发生脱附、分解等一系列变化,以相应的含硫气体形式释放出来. 研究表明^[1-4] 无机硫在煤中的存在多以黄铁矿和硫酸盐的形式存在,黄铁矿在超过 500 ℃ 以上会释放出硫单质气体,硫酸盐在热解过程中多以 SO₂ 气体释放出来. 有机硫在煤炭中存在的方式较多,包括含硫噻吩类、含硫多环芳烃、各种硫醚和硫醇等化合物. 有机硫在热解过程中多释放 S、H₂S、COS(氧硫化碳)、SO₂、C₄H₄S(噻吩)等一系列含硫气体^[5-7]. 硫是限制煤炭清洁燃烧利用的主要杂元素之一,煤热解又是煤转化过程的第一步,在煤热解过程中含硫气体的释放会给环境带来巨大的影响,因此利用热解高分辨质谱仪找到煤热解过程中这些含硫气体随温度变化释放的规律,可以为煤炭的有效脱硫和精细煤化工产品的开发提供理论依据.

Pyrolysis-GCT 高分辨飞行时间质谱仪和同步辐射光电离飞行时间质谱仪在分析煤热解,以及高分子材料热解过程中都有一些应用^[8-9].

本文采用改装的 Pyrolysis-GCT 高分辨飞行时间质谱仪和同步辐射光电离飞行时间质谱仪来研究两种不同含硫量的煤 IBC105 和煤 C22650 中 S、H₂S、COS(氧硫化碳)、SO₂、C₄H₄S(噻吩)、C₈H₆S(苯并噻吩)、C₁₂H₈S(二苯并噻吩)、C₁₄H₁₄S(二苄基硫醚)在热解过程中的逸出动态特征与规律,为煤热解过程中硫的转化与释放控制提供参考.

1 实验部分

选取两种含硫量不同的干基煤 IBC105 和 C22650,分别用美国 LECO 公司 CS-600 型高频红外碳硫分析仪进行分析,其总硫量分别为: 4.98% (IBC105) 和 1.48% (C22650). 这两种干基煤的元素分析和工业分析见表 1.

表 1 两种不同含硫量干基煤 IBC105 和 C22650 的元素分析和工业分析(%)

Table 1 Primary analysis and ultimate analysis of coal IBC105 and C22650

	元素分析						工业分析		
	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _t	Cl _{ad}	O _{daf}	挥发分量	灰分量	干燥基固定碳含量
IBC105	63.8	4.5	1.1	4.98	0.00	7.1	36.9	18.7	44.3
C22650	71.09	4.63	1.56	1.48	0.50	10.89	35.3	10.5	54.1

2011 年 6 月 17 日收稿.

* 国家自然科学基金(41173032, 40873070); 安徽省自然科学基金(090415214)联合资助.

** 通讯联系人, E-mail: lgj@ustc.edu.cn

分别取煤样 IBC105 和 C22650 进行热解实验. 实验 30 ℃—600 ℃ 的动态热解部分在合肥微尺度国家实验室完成. 实验装置主要利用改装的英国 Micromass 公司 GCT 型高分辨飞行时间质谱仪, 通过把热解炉中的气体直接导入质谱仪的离子源中, 进行分析(图 1). 质谱仪检测的离子化方式为 EI⁺, 轰击电压为 70 eV, 离子源温度为 250 ℃, 热解炉为程序升温, 起始温度为 30 ℃, 保持 3 min, 然后以 10 ℃·min⁻¹ 升至 600 ℃, 保持 10 min. 整个实验过程都是在高真空(7.8×10^{-2} Pa) 中进行. 高分辨飞行时间质谱仪最大分辨率达到 10000 (FWHM), 精度 < 5 ppm, 可以对热解含硫气体的特征离子质谱峰进行非常准确的选择离子扫描分析(SIR). 通过对同一样品进行 3 次重复实验, 其选定含硫气体的特征离子质谱峰强度变化最大不超过 8%, 表明实验数据为本次研究和分析提供了可靠的保障.

实验 600 ℃ 以上定温热解部分是在合肥同步辐射国家实验室完成^[8]. 实验装置主要利用安装了 1500 lines·mm⁻¹ 光栅的 1 m Seya-Namioka 真空紫外单色仪把来自 800 MeV 电子储存环的同步辐射光进行色散, 分别选取波长在 855 nm、1078 nm、1181 nm 处的辐射光对从热解炉中煤的热解释放出来的气体进行电离, 用反射式飞行时间质谱仪收集离子信号, 信号经过 VT120C 型前置放大器(EG&G, ORTEC, 美国)放大后, 用 P7888 型超快数据采集卡(FAST Comtec, Oberhaching, 德国)采集数据(图 2). 热解温度控制在 650 ℃、750 ℃、850 ℃ 3 个温度点. 整个实验过程都在高真空(6.2×10^{-2} Pa) 中进行, 其中同步辐射光在波长 1181 nm 处对热解气体的电离效果最佳.

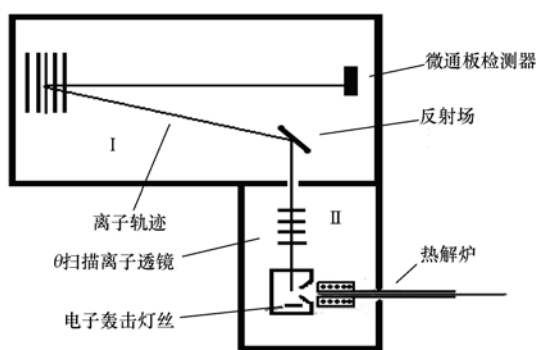


图 1 GCT 型飞行时间质谱仪示意图

I. 检测室, II. 离子源

Fig. 1 GCT TOF mass spectrometer

I. Detection unit, II. Ion source unit

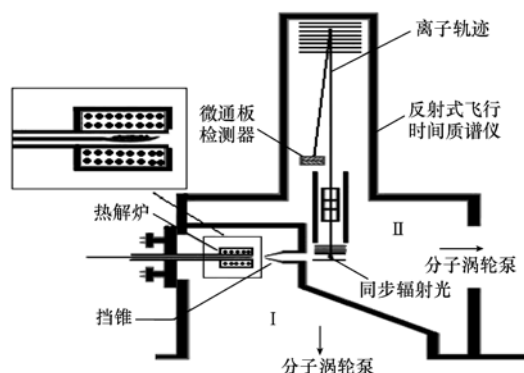


图 2 同步辐射光电离飞行时间质谱仪结构图

I. 是热解炉系统, II. 离子化室和检测系统

Fig. 2 Synchrotron VUV photoionization mass spectrometer

I. Furnace unit, II. Ionization and detection unit

2 结果与讨论

2.1 热解过程中无机含硫气体的释放

煤中无机硫多以黄铁矿和硫酸盐的形式存在^[1-4, 10-11], 根据 $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S} (T > 500 \text{ } ^\circ\text{C})$, 黄铁矿在超过 500 ℃ 以上会释放出单质 S 气体; $\text{MeSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MeSiO}_3 + \text{SO}_2 \uparrow + 0.5 \text{O}_2 \uparrow$, 硫酸盐在热解过程中多以 SO_2 气体释放出来; $\text{S} + \text{CO} \rightarrow \text{COS}$, 单质 S 与热解气体中 CO 反应生成 COS, 黄铁矿热解所产生的 S 也容易和 CO 反应生成 COS^[9], $\text{CO} + \text{FeS} \rightarrow \text{COS} + \text{Fe}$. (图 3); 同时各种有机硫醇和有机硫醚等含硫有机化合物在热解时也会相应地释放单质 S 气体、 H_2S 、COS、 SO_2 .

从图 3 上可以看出, 无论是含硫量较多的煤 IBC105 还是含硫量较少的煤 C22650, 热解所释放的无机硫气体都为 SO_2 , 只有在含硫量较多的煤 IBC105 中, 才出现较多的单质 S 气体, 同时在两种煤的热解气体中 COS 都有明显的释放. 在两种含硫量不同煤种中, SO_2 的释放都是从 150 ℃ 左右开始, 在 350 ℃ 左右释放开始进入高峰, 直至 400 ℃ 时进入顶点(见图 3 中煤 C22650 SO_2 热解变化图), 在 500 ℃ 时 SO_2 释放量开始显著减少, 在 650 ℃、750 ℃ 和 850 ℃ 下依然有 SO_2 气体释放出来(表 2). 较低的温度下造成 SO_2 热解气体释放可能是由于有机含硫化合物被煤中化学吸附的氧和不稳定含氧官能团分解生成的氧化所形成的^[5], 并不是由黄铁矿和硫酸盐等无机物热解产生的. H_2S 的起始释放温度在 150 ℃ 左右和

SO₂的释放温度相似,但是 H₂S 气体在 200 ℃ 左右逐步大量释放,300 ℃ 时达到最大值,400 ℃ 时明显减少,这可能是由于温度较低释放出来的 H₂S 多为容易分解的脂肪硫,如各种硫醇和硫醚化合物. 含硫较多的 IBC105 中(图 3),单质 S 气体的初始释放温度在 170 ℃ 左右,略高于 SO₂的释放温度,在 340 ℃ 左右达到极值;而 C22650 中单质 S 气体是在 330 ℃ 以上才开始释放. 两种含硫量不同的煤种中,COS 的释放都是在 200 ℃ 附近进入高峰,300 ℃ 以后开始逐渐减少,这可能是由于热解释放的 H₂S 在气相中与 CO 发生反应所形成的.

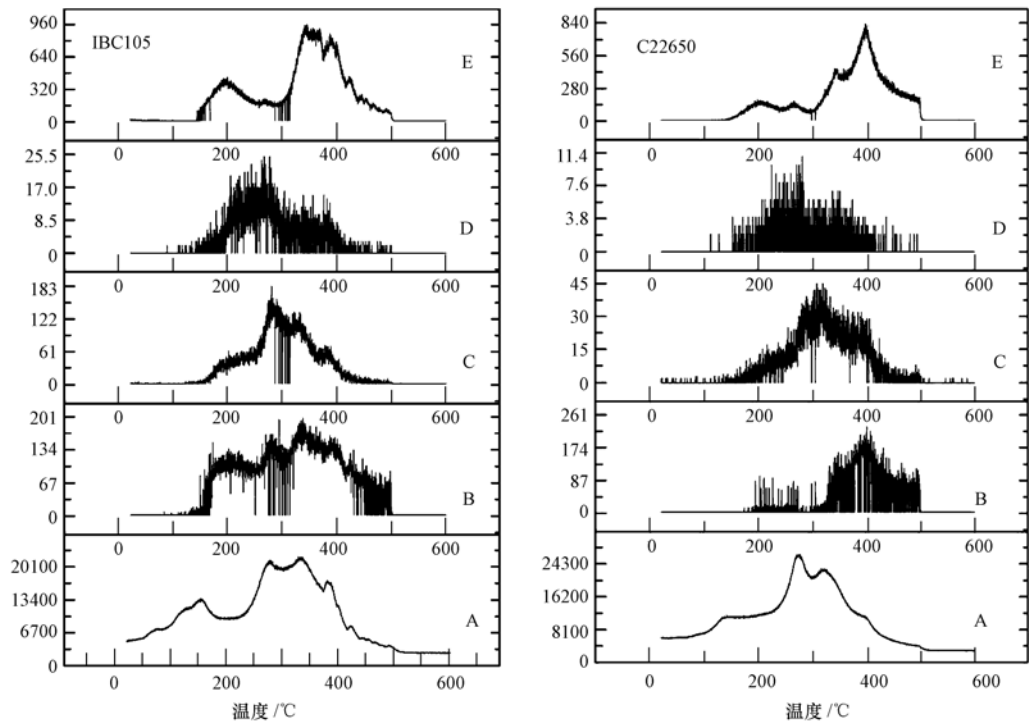


图 3 IBC105 和 C22650 中无机含硫气体的释放
A 为 TIC 总离子流图;B 为气体 S 热解释放图; C 为 H₂S 热解释放图; D 为 COS 热解释放图;E 为 SO₂ 热解释放图

Fig. 3 Release of inorganic sulfur-containing gases during the pyrolysis of C22650 and IBC105

表 2 同步辐射光电离飞行时间质谱仪测得的特征离子质谱峰 (m/z) 及其峰相对强度 (括号内)

Table 2 Characteristic mass spectrum with its intensity detected by synchrotron VUV photoionization mass spectrometer

	IBC105			C22650		
	650 ℃	750 ℃	850 ℃	650 ℃	750 ℃	850 ℃
S	31.9(122)	32.0(69)	31.9(85)	31.9(35)	32.0(123)	31.9(45)
H ₂ S	34.0(132)	34.0(96)	34.0(92)	34.0(30)	34.0(32)	34.0(29)
COS	59.9(27)	60.0(26)	60.0(48)	60.0(15)	60.0(11)	60.0(14)
SO ₂	63.9(190)	63.9(199)	63.9(156)	63.9(36)	63.9(29)	63.9(24)

2.2 热解过程中有机含硫气体的释放

煤中有机硫的热解与硫在煤中的有机赋存形态及其周围大分子煤基结构有关,因此有机硫的热解不仅包括有机含硫化合物自身的热解,还包括一些煤中有机质热解时对含硫化合物的影响. 不过有些比较稳定的含硫化合物基团自身并不会发生热解,而是随温度的升高,作为一个整体被热解释放出来,如噻吩硫等. 有机硫化物的热解相对来说比较复杂,实验以 4 种煤中热解时产生的有机含硫气体来观察不同含硫量煤的有机含硫气体热解释放规律: C₄H₄S(噻吩)、C₈H₆S(苯并噻吩)、C₁₂H₈S(二苯并噻吩)、C₁₄H₁₄S(二苳基硫醚)(图 4).

含硫量较多的煤 IBC105 热解所释放出来的 4 种有机硫化物气体量都较煤 C22650 高(图 4). 在 4 种有机硫化物的热解气体中 C₁₄H₁₄S(二苳基硫醚)释放的量最多, C₁₄H₁₄S(二苳基硫醚)作为受大分子煤

基中芳香性影响较大的化合物,两种煤中都有较多的释放量,其释放主要集中在 250 ℃—350 ℃ 之间. 只有含硫量较多的 IBC105 中可以明显看到 C_4H_4S (噻吩)、 C_8H_6S (苯并噻吩)、 $C_{12}H_8S$ (二苯并噻吩)的释放,这些有机含硫化合物跟煤热解总气体的释放量相关,都是集中在 250 ℃—400 ℃ 之间.

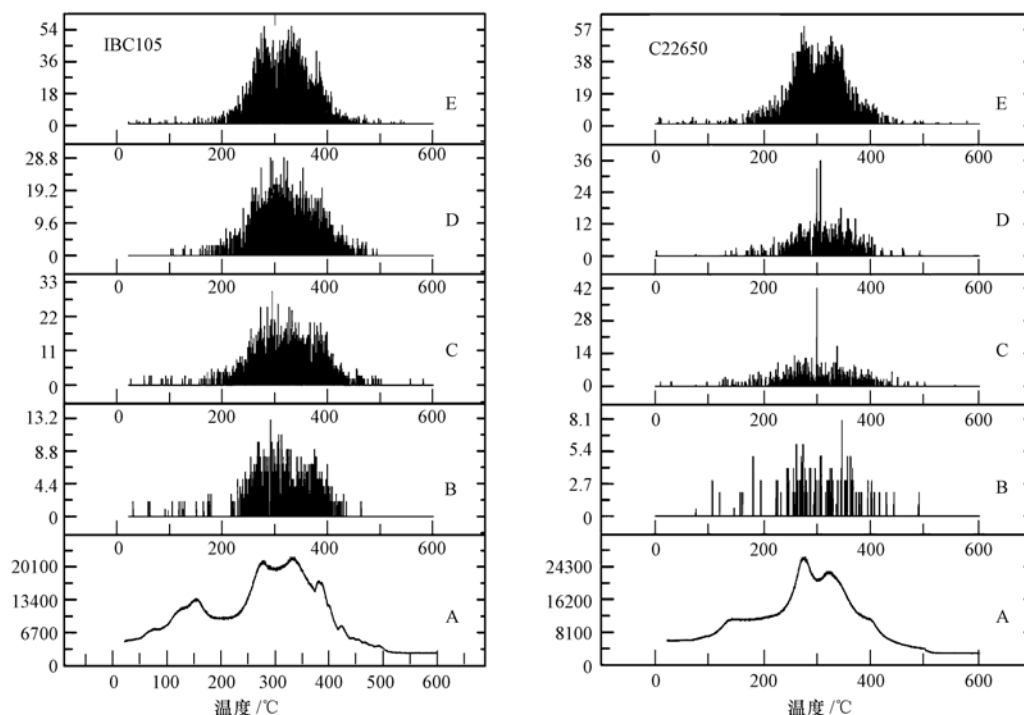


图 4 IBC105 和 C22650 中有机含硫气体的热解释放

A 为 TIC 总离子流图;B 为 C_4H_4S (噻吩)热解释放图;C 为 C_8H_6S (苯并噻吩)热解释放图;

D 为 $C_{12}H_8S$ (二苯并噻吩)热解释放图;E 为 $C_{14}H_{14}S$ (二苳基硫醚)热解释放图

Fig. 4 Release of organic sulfur-containing gases from the pyrolysis of IBC105 and C22650

3 结论

(1)在两种不同含硫量的煤热解过程中,本文中 8 种含硫热解气体的释放大部分都是在温度较低的 200 ℃—400 ℃ 之间,这些较低热解温度下释放出来的含硫化合物可能都是有机硫化物热解所形成的;而在 500 ℃—600 ℃ 较高温度下,由无机硫热解所产生的含硫气体含量比较少,因此不同含硫量的煤 IBC105 和 C22650 中所含较多的可能都是有机硫化物.

(2)有机硫化物的热解主要是 S—C 键的断裂,根据不同 S—C 键的断裂键能 $S-C_{\text{脂肪链}} < S-C_{\text{共轭}}$, 150 ℃—250 ℃ 可能是一些脂肪硫裂解所形成的含硫气体,300 ℃—400 ℃ 可能是一些芳香硫裂解所形成的含硫气体,从 SO_2 的释放曲线上可以看出两种煤中都是芳香硫相对脂肪硫含量较多.

(3)含硫量较高的煤 IBC105 热解所释放的芳香硫和噻吩硫,都较煤 C22650 多.

(4)由于煤中芳香性有机物的热解多释放苳基,造成 $C_{14}H_{14}S$ (二苳基硫醚)释放量多于噻吩或者苯并噻吩.

参 考 文 献

- [1] Garcia L F, Hampartsoumian E, Williams A, et al. Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal[J]. Fuel, 1995, 74(7):1072-1079
- [2] Furimsky E, Palamer A D, Cheng M, et al. Distribution of volatile sulfur containing products during fixed bed pyrolysis and gasification [J]. Can J Chem Eng, 1991, 69:869-875
- [3] Marc B, Tobias M, Michael M. Influence of the temperature on the release of inorganic species during high-temperature gasification of hard

- coal[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 4153-4160
- [4] Singfoong C, Daniel L C, Kimberly A, et al. Review of mid- to high-temperature sulfur sorbents for desulfurization of biomass- and coal-derived syngas [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23: 5291-5307
- [5] Xu L, Yang J L, Li Y M, et al. Behavior of organic sulfur model compounds in pyrolysis under coal-like environment[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85:1013-1024
- [6] 孙庆雷,李文,陈皓侃,等. 煤显微组分热解过程中含硫气体逸出特征[J]. *中国矿业大学学报*, 2005, 34 (4) :518-522
- [7] 高连芬,刘桂建,薛翦,等. 淮北煤田煤中有机硫的测定与分析[J]. *环境化学*, 2006, 25(4) : 498-501
- [8] 钮志远,王儒威,刘桂建,等. 烟煤和塑料热解过程中苯、萘、菲/蒽的释放规律[J]. *环境化学*, 2008, 27(6) :766-769
- [9] Li J, Cai J H, Qi F, et al. A thermal decomposition study of polymers by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Rapid Communications In Mass Spectrometry*, 2009, 23:1269-1274
- [10] Marc B, Michael M. Mass spectrometric investigations on the release of inorganic species during gasification and combustion of German hard coals[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157:1374-1381
- [11] Marc B, Michael M. Mass spectrometric investigations on the release of inorganic species during gasification and combustion of Rhenish lignite[J]. *Fuel*, 2010, 89:2417-2424

Release of sulfur containing gases during coal pyrolysis

YIN Hao LIU Guijian* LIU Jingjing

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environment, School of Earth and Space Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)

ABSTRACT

Two kinds of sulfur-bounding coals, IBC105 and C22650, were thermally pyrolysed to investigate the release pattern of the specified eight sulfur-containing gases. The release curve of these step-wise emission gases were monitored by pyrolysis furnace & high resolution Time-of-flight mass spectrometry (PY-TOF-MS) and pyrolysis furnace & synchrotron VUV photoionization mass spectrometry in high vacuum state (PY-SVUV-PIMS). The experimental result shows that most of the sulfur-containing gases were released in the defined temperature range of 200 °C—400 °C, which indicated that most of sulfur in the both coals belonged to organic sulfur. And the content of aryl sulfide was more abundant than aliphatic sulfide. In addition, the release amount of thiophene sulfide in the high-sulphur coal (i. e. IBC105) was higher than the mid-sulphur coal (i. e. C22650). As expected in the common cases that benzyl sulfide is the predominant pyrolysis product of aromatic organic compounds in coal, the release amount of dibenzyl sulfide in the both coals was also higher than thiophene or dibenzothiophene.

Keywords: coal, pyrolysis, sulfur.