

# 煤微波氧化脱硫中含硫组分及介电特性变化

张明旭, 刘松, 徐敬尧, 贾送宽

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232001)

**摘要:** 选用新阳高硫煤样, 在微波频率 2.45 GHz 条件下, 以 HAC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液为助剂开展微波脱硫试验, 采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对试验前后煤中含硫组分进行分析表征, 基于传输反射法对煤样的复介电常数进行测定。结果表明, 新阳高硫煤样的全硫脱除率为 47.64%, 试验后煤中无机硫含量极少。XRD 分析显示煤中黄铁矿、方解石在试验后消失, XPS 解叠出新阳高硫煤样中有机硫组分主要为噻吩硫、亚砷硫和硫醇硫醚硫 3 类, 其中噻吩硫约占有机硫组分的 63.53%, 硫醇硫醚硫含量最少, 有机硫脱除率为 29.63%, 煤中含硫组分由易到难的脱除次序为: 无机硫、硫醇硫醚硫、亚砷硫、噻吩硫; 试验后煤样与微波的耦合能力降低, 其复介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  均低于原煤, 尤其在 12~15 GHz 频率范围内虚部  $\epsilon''$  降幅较为明显, 试验后煤样吸收微波能力显著降低。

**关键词:** 选矿工程; 高硫炼焦煤; 微波; 含硫组分; 介电特性

中图分类号: TD943 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2016)24-2552-07

## Changes about sulfur components and dielectric properties of high-sulfur coal by microwave-assisted desulfurization

ZHANG Mingxu, LIU Song, XU Jingyao, JIA Songkuan

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

**Abstract:** The desulfurization experiment of Xinyang high-sulfur coal is conducted with HAC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution by 2.45 GHz microwave irradiation. X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are used to characterize the composition of coal samples, and the complex dielectric constant of Xinyang high-sulfur coal is measured by transmission and reflection method. Results indicate that the desulfurization rate of Xinyang high-sulfur coal is 47.64%, and very little inorganic sulfur is contented after experiment. The measurements of XRD show that pyrite and calcite in coal disappear after experiment; the analysis of XPS show that three main types of organic sulfur components in coal are thiophene, sulfoxide and mercaptan-thioether, and thiophene can reach to about 63.53% in organic sulfur, while mercaptan thioether is the least with the desulfurization rate is 29.63%. The order of desulfurization is inorganic-sulfur, mercaptan-thioether, sulfoxide and thiophene. The real part  $\epsilon'$  and imaginary part  $\epsilon''$  of the complex dielectric constant are reduced after experiment, especially in 12-15 GHz frequency range, the imaginary part  $\epsilon''$  has a significant decline, and it shows that the coupling capability between coal and microwave reduce after experiment.

**Key words:** mineral processing engineering; high-sulfur coking coal; microwave; sulfur components; dielectric properties

## 0 引言

煤炭作为一种能源和资源, 在国民经济生产中占有重要地位。我国煤炭资源中高硫煤煤层的平均含

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20123415110005); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2012CB214900)

作者简介: 张明旭 (1955—), 男, 教授, 主要研究方向: 洁净煤技术

通信联系人: 徐敬尧, 教授, 主要研究方向: 洁净煤技术. E-mail: wjuan@aust.edu.cn

硫量为 2.76%，西南地区部分煤矿的含硫量甚至高达 10%<sup>[1]</sup>。煤中含硫组分在煤燃烧和转化利用过程中，会产生有害物质造成环境污染，还会影响焦炭、合成气及钢铁等工业产品的质量。因此，煤炭脱硫提质对环境保护和煤的高效利用具有重大意义。微波通常是指波长在 1 mm~1 m 之间、频率为 300~300 000 MHz 的电磁波，介于红外与无线电波之间。微波在传输过程中遇到不同物料时，会发生反射、吸收和透射现象，这主要取决于物料的介电特性和形状等。微波与物质作用机理可分为两类，一类是吸收微波能引起分子内部能级变化，主要是转动能级变化，可用量子力学来描述；另一类是微波加热，这种热效应虽然还不能用量子力学来严格描述，但可用经典理论从微观粒子运动来解释。微波对物体的加热是由介质损耗引起的体加热，与物质内部分子的极化有着密切关系。

在微波场中，电介质的极化会引起介电损耗，电介质的复介电常数取复数形式<sup>[2]</sup>，为

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{1}$$

其中， $\varepsilon$  为介质的复介电常数，综合反映介质在交变电场中电极化的行为； $\varepsilon'$  为复介电常数的实部，反映介质束缚电荷的能力，在交变电场中与介电常数的意义一致； $\varepsilon''$  为复介电常数的虚部，反映电介质损耗情况。微波场中介质吸收微波功率  $P$  的表达式为<sup>[3-4]</sup>

$$P = 55.63 \times 10^{-12} f E^2 \varepsilon'' \tag{2}$$

其中， $f$  为电磁波频率； $E$  为电磁场强度。由式 (2) 可以看出，电介质吸收微波功率的大小与其介电特性密切相关。煤微波脱硫是根据不同介质对微波能的差异性吸收这一物理性质，基于微波的穿透性和微观靶向能量作用将硫组分脱除。煤是一种复杂混合物，不论是矿物组分还是有机质组分都会影响煤的介电特性，它们极其复杂地相互交织在一起，共同影响着煤的介电特性<sup>[5-6]</sup>。因此，明确微波脱硫前后含硫组分及介电特性变化，将为提高煤微波脱硫效果和掌握煤微波脱硫机理提供借鉴指导。

## 1 试验部分

### 1.1 试验样品

煤样为山西焦煤集团新阳矿区原煤。煤样工业分析、元素分析和硫形态分析结果如表 1 所示。煤样灰分为 29.60%，全硫（干基）为 2.96%，属于中灰高硫煤。煤中硫分以有机硫为主，约占全硫的 72.97%，其次为硫铁矿硫，硫酸盐硫含量较少，有机硫与无机硫的比值为 2.70。

表 1 新阳高硫煤样分析 (%)  
Tab. 1 Analysis of Xinyang high-sulfur coal samples (%)

工业分析			元素分析					硫形态分析				
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_{daf}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$S_{t,daf}$	$O_{daf}^*$	$S_{s,d}$	$S_{p,d}$	$S_{o,d}^*$	$S_{t,dof}$
2.10	29.60	18.13	81.87	85.72	3.13	0.93	4.20	6.02	0.11	0.69	2.16	2.96

注：\*为差减法获得

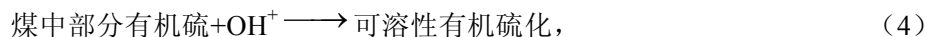
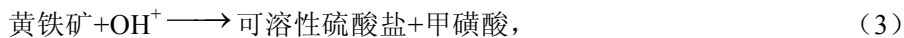
### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 微波脱硫试验

文献<sup>[7]~[9]</sup>表明了微波频率为 2.45 GHz 和 HAc-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 助剂联合脱硫的可行性和有效性。因此，新阳煤样微波脱硫试验选择常用微波频率 2.45 GHz，以 HAc-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液为助剂，HAc、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均为分析纯。

试验原理：HAc-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液能产生亲电子性极强的 OH<sup>+</sup>，它可与煤中呈负电性的硫离子反应，黄铁矿

硫能被  $\text{OH}^+$  氧化为硫酸盐和甲基磺酸, 煤中的硫醇硫醚硫、硫化物硫及噻吩硫也可部分被氧化为可溶形态脱除, 具体为



此外, 在微波作用下, 由于  $\text{HAc-H}_2\text{O}_2$  溶液中大多数离子是极性分子, 不但使反应物体系的位移极化和空间电荷极化作用加强, 提高了体系对微波能的吸收, 同时还能促进反应所需  $\text{OH}^+$  的生成。微波作用还可使分子产生转动能级跃迁, 使分子处于一种亚稳状态, 分子变得极为活跃, 分子内部及分子之间, 旧化学键的断裂、新化学键的形成更为激烈, 同时微波作用下极性分子高频定向转动也加大了分子之间的有效碰撞, 这些因素有利于脱硫反应的进行。

试验方法: 取制样粒度为 200 目的煤 3 g, 与 50 mL 的  $\text{HAc-H}_2\text{O}_2$  溶液混合均匀, 在微波频率 2.45 GHz、功率 260 W、 $V_{\text{HAc}}:V_{\text{H}_2\text{O}_2}=1:1$  条件下辐照 20 min, 辐照后的煤样进行抽滤, 用去离子水洗涤至中性后放入温度为 105℃ 的烘箱中烘 3 h, 转入干燥器冷却至室温, 供后续测试。

### 1.2.2 样品组分分析表征

XRD 测试仪器为 LabX XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 陶瓷 X 光管, Cu 靶, 管压 50 kV, 管流 60 mA, 采用垂直测角仪型; 步进式扫描, 步进角度  $0.0001^\circ (\theta)$ 。

XPS 测试仪器为 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪, X 射线激发源: 单色 Al Ka ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ), 功率 150 W, X 射线束斑 500  $\mu\text{m}$ , 能量分析器固定透过能为 30 eV, 以 C1s (284.6 eV) 为定标标准进行校正。

### 1.2.3 样品介电性质测试

样品介电测试仪器为 Agilent E8363B 10MHz-40GHz 矢量网络分析仪, 测试频率 2~17 GHz. 室温常压下借助测试夹具, 采用传输反射法进行复介电常数的测定。

## 2 结果与讨论

硫形态分析结果如表 2 所示, 试验后煤样中全硫含量为 1.55%, 可以看出试验后煤样中无机硫含量极少, 基本可认为被全部脱除。

表 2 试验后煤中硫形态分析 (%)  
Tab. 2 Analysis of sulfur forms after experiment (%)

$S_{t,d}$	$S_{p,d}$	$S_{s,d}$	$S_{o,d}$
1.55	0.02	0.01	1.52

### 2.1 煤中矿物组分

试验前后煤样的 XRD 分析如图 1 所示。煤样中的主要矿物类型为高岭石、石英、黄铁矿、方解石和白云母。试验后煤中的主要矿物类型为高岭石、石英及白云母, 黄铁矿和方解石基本消失。煤中无机硫以黄铁矿为主, 黄铁矿对微波的吸收能力要远大于煤<sup>[6,10]</sup>, 微波的微观靶向能量作用得以充分发挥, 有利于黄铁矿的脱除。

### 2.2 煤中有机硫组分

图 2 为煤样  $S_{2p}$  的 XPS 分析及分峰拟合情况, 解叠出特征峰的判定情况如表 3 所示。煤中硫的特征峰的 2p 结合能数据<sup>[11~16]</sup>如表 3 所示, 结合能在 169.0 eV 以上的可以认为是无机硫, 167.0~168.3 eV 为砷型硫, 165.0~166.0 eV 属于亚砷硫, 164.0~164.4 eV 认为是噻吩硫, 162.2~163.6 eV 属于硫醇硫醚硫。

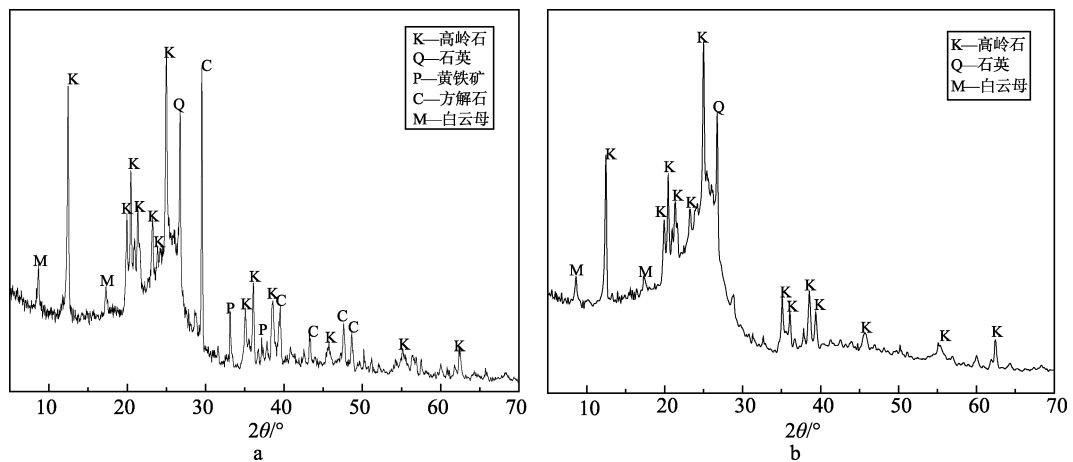


图1 煤样 XRD 分析

Fig. 1 XRD spectra of the coal samples

a—新阳高硫煤; b—试验后煤

a-Xinyang high-sulfur coal; b-Coal samples after the experiment

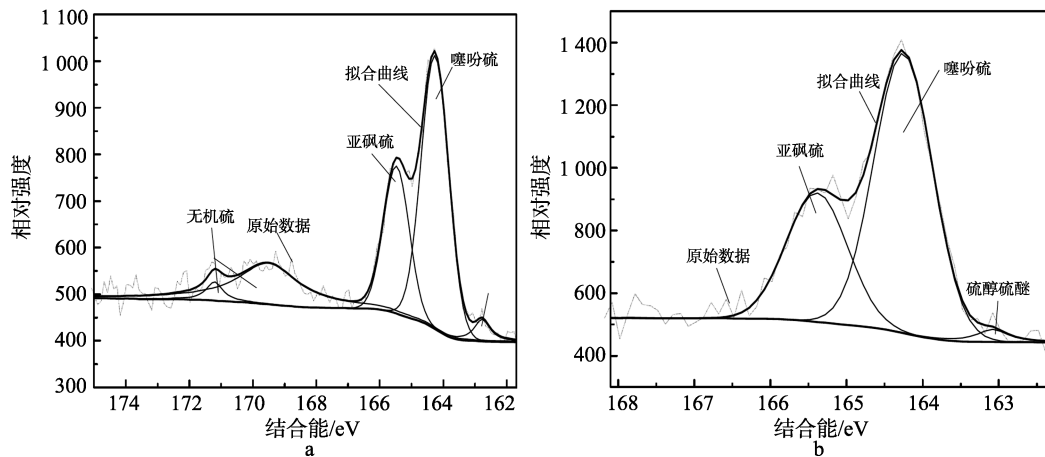


图2 煤样的 S2p XPS 分析

Fig. 2 S2p XPS spectra of the coal samples

a—新阳高硫煤; b—试验后煤

a-Xinyang high-sulfur coal; b-Coal samples after the experiment

表3 特征峰及其归属

Tab. 3 Property and assignment of characteristic peaks

煤样	2p 结合能/eV	半峰宽/eV	峰面积	峰面积比/%	硫类型
新阳高硫煤	171.200	0.616	39.037	2.88	无机硫
	169.512	2.303	318.185	23.46	无机硫
	165.478	0.950	319.801	23.57	亚砷硫
	164.263	1.071	634.802	46.80	噻吩硫
试验后煤	162.780	0.600	44.605	3.29	硫醇硫醚硫
	165.387	0.946	415.130	31.70	亚砷硫
	164.253	0.907	862.864	65.88	噻吩硫
	163.080	0.500	31.705	2.42	硫醇硫醚硫

由 XPS 解析可以看出, 新阳高硫煤样含硫组分主要是噻吩硫、无机硫、亚砷硫、硫醇硫醚硫等, 其中噻吩硫含量占主导, 约为全硫含量的 46.80%和有机硫含量的 63.53%, 硫醇硫醚硫含量较少, 有机硫

与无机硫的比值为 2.79, 与表 1 中硫形态的分布基本一致。新阳高硫煤中有机硫主要以噻吩类杂环化合物和亚砷硫存在, 与新阳煤属于炼焦煤种、变质程度较高的煤质特点相吻合。试验后煤样未解叠出无机硫特征峰, 有机硫仍主要为噻吩硫、亚砷硫和硫醇硫醚硫 3 类, 有机硫中噻吩硫所占比例由 63.53% 升至 65.88%, 硫醇硫醚硫所占比例由 4.47% 降至 2.42%, 亚砷硫所占比例变化不大, 仅下降 0.3%。经计算, 煤中全硫脱除率为 47.64%, 有机硫脱除率为 29.63%, 有机硫组分中噻吩硫脱除率为 26.28%, 亚砷硫脱除率为 29.65%, 硫醇硫醚硫脱除率为 60.82%。因此, 在煤有机硫组分中, 硫醇硫醚硫易于脱除, 噻吩因其结构为五元杂环, 硫原子的 1 对孤对电子与 2 个双键共轭, 化学性质稳定, 而且在氧化条件下还存在转化为亚砷和砷的可能性, 较难脱除。

通过对试验前后含硫组分变化的分析可知, 煤中含硫组分由易到难的脱除次序为: 无机硫、硫醇硫醚硫、亚砷硫、噻吩硫, 而新阳原煤中噻吩硫含量较高则是引起全硫脱除率偏低的一个重要因素。

### 2.3 煤样介电特征

试验前后煤样介电特性测试结果如图 3 所示, 可以看出, 原煤和试验后煤的复介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  随频率的变化趋势基本相同, 在 2~17 GHz 范围内, 介电常数实部  $\epsilon'$  数值在 1.8~2.6 之间, 整体波动不大, 虚部  $\epsilon''$  数值在 0.24~0.55 之间, 且介电常数虚部  $\epsilon''$  数值大于  $10^{-2}$ , 为有损介质<sup>[17]</sup>。在 2~17 GHz 范围内, 原煤与试验后煤样相比,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均相对较大,  $\epsilon'$  大反映物质束缚电荷的能力较强, 极化能力强, 对微波响应大;  $\epsilon''$  大则反映电磁波在物质中衰减较大, 电介质损耗大。结合式 (2) 可知, 原煤对微波的响应与吸收能力要高于试验后煤样, 特别是在 12~15 GHz 范围内, 原煤和试验后煤样的复介电常数虚部  $\epsilon''$  数值差异较为突出, 在该频段范围, 随着频率的增大, 原煤的  $\epsilon'$  降低,  $\epsilon''$  相应出现峰值, 这表明在该段频率范围介质束缚电荷的能力突然下降, 介质内部极性分子或弱束缚离子活动性增强, 引起电介质损耗增大, 试验后煤样并无这种现象出现, 说明煤样介电特性差异源自微波氧化脱硫前后煤中组分的变化。

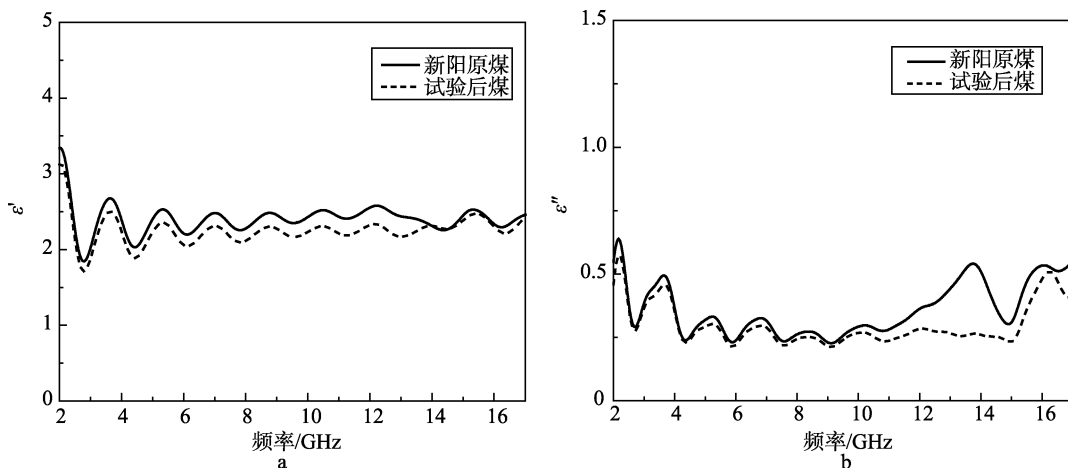


图 3 煤样介电性质

Fig. 3 Dielectric properties of the coal samples

a—新阳高硫煤复介电常数实部; b—新阳高硫煤复介电常数虚部

a-Real permittivity of the Xinyang high-sulfur coal; b-Imaginary permittivity of the Xinyang high-sulfur high-sulfur coal

## 3 结论

1) 新阳煤样属于中灰高硫煤, 含硫组分以有机硫为主, 约占全硫的 72.97%, 有机硫组分主要为噻吩

硫、亚砷硫和硫醇硫醚型硫 3 类, XPS 分析显示有机硫组分中噻吩硫占据主导地位, 约占有机硫组分的 63.53%和全硫的 46.79%。

2) 在微波频率 2.45 GHz、以 HAc-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液为助剂条件下, 新阳高硫煤样全硫脱除率为 47.64%, 有机硫脱除率为 29.63%, 试验后煤中无机硫含量极少, XRD 谱图显示试验后煤中黄铁矿基本消失, XPS 解析显示试验后有机硫组分中噻吩硫所占比例升高, 硫醇硫醚硫所占比例下降, 亚砷硫所占比例基本不变。煤中含硫组分由易到难的脱除次序为: 无机硫、硫醇硫醚硫、亚砷硫、噻吩硫, 煤中噻吩硫含量高且难以脱除是引起新阳高硫煤样全硫脱除率偏低的一个重要因素。

3) 微波氧化脱硫前后, 煤样的介电特性出现差异, 试验后煤样与微波的耦合能力低于原煤。试验后煤样的复介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  均有所降低, 尤其在 12~15 GHz 范围, 反映电介质损耗情况的  $\epsilon''$  降幅较大, 说明试验后煤样吸收微波的能力在该频段减弱较大。

微波电磁场对极性物质具有诱导效应, 而煤中有机硫组分又多为极性分子, 因此可利用这一效应促进煤中不易脱除的有机硫的降解。为此, 开展煤有机质主体中含硫组分的微观化学结构及介电特性的研究, 合成煤相关含硫模型化合物, 掌握煤中含硫组分对微波的响应规律, 寻找与煤炭微波辅助脱硫及微波直接脱硫相匹配的微波频率, 将是后续研究的重点。

#### [参考文献] (References)

- [1] 胡军, 郑宝山, 王明仕, 等. 中国煤中硫的分布特征及成因[J]. 煤炭转化, 2005, 28 (4): 1-6.  
HU J, ZHENG B S, WANG M S, et al. Distribution and forming cause of sulphur in Chinese coals[J]. Coal Conversion, 2005, 28(4): 1-6. (in Chinese)
- [2] 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.  
YIN Z W. Dielectrics physics[M]. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese)
- [3] ZAVITSANOS P D, BLEILER K W, GOLDEN J A. Coal desulphurization using alkali metal or alkaline earth compounds and electromagnetic irradiation: US, 4152120[P]. 1978-02-06.
- [4] 杨笈康, 郭勿云, 程秀秀. 煤的介电性质和脱硫的关系[J]. 化学世界, 1983 (6): 184-185.  
YANG J K, WU R Y, CHENG X X. Relationship between dielectric properties of coal and desulphurization[J]. Chemical World, 1983(6): 184-185. (in Chinese)
- [5] 高孟华, 章新喜, 陈清如, 等. 煤系伴生矿物介电常数和摩擦带电实验研究[J]. 中国矿业, 2007, 16 (8): 106-109.  
GAO M H, ZHANG X X, CHEN Q R, et al. Dielectric constant and tribocharging of minerals accompanying with coal[J]. China Mining Magazine, 2007, 16(8): 106-109. (in Chinese)
- [6] 章新喜, 何京敏, 钱海军, 等. 煤粉及伴生矿物颗粒的介电性质研究[J]. 过程工程学报, 2004, 4 (增): 95-101.  
ZHANG X X, HE J M, QIAN H J, et al. Study on the dielectric constant of coal and associated minerals[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4(Suppl.): 95-101. (in Chinese)
- [7] ELSAMAK G G, ÖZTAŞ N A, YÜRÜM Y. Chemical desulfurization of Turkish Cayirhan lignite with HI using microwave and thermal energy[J]. Fuel, 2003, 82(5): 531-537.
- [8] 米杰, 任军, 王建成, 等. 超声波和微波联合加强氧化脱除煤中有机硫[J]. 煤炭学报, 2008, 33 (4): 435-438.  
MI J, REN J, WANG J C, et al. Ultrasonic and microwave co-enhanced oxidative desulfurization of organic sulphur from coal[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(4): 435-438. (in Chinese)
- [9] 赵景联, 张银元, 陈庆云, 等. 微波辐射氧化法联合脱除煤中有机硫的研究[J]. 微波学报, 2002, 18 (2): 80-84.  
ZHAO J L, ZHANG Y Y, CHEN Q Y, et al. The desulfurization of high organic sulfur coal by oxidation under microwave radiation[J]. Journal of Microwaves, 2002, 18(2): 80-84. (in Chinese)
- [10] 严冬, 周敏. 煤炭微波脱硫技术研究现状与发展[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40 (7): 125-128.



- YAN D, ZHOU M. Study status and development on coal microwave desulfurization technology[J]. *Coal Science and Technology*, 2012, 40(7): 125-128. (in Chinese)
- [11] 张蓬洲, 赵秀荣. 用 XPS 研究我国一些煤中有机硫的存在形态[J]. *燃料化学学报*, 1993, 21 (2): 205-210.  
ZHANG P Z, ZHAO X R. An XPS study of the forms of prganic sulphur in some Chinese coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1993, 21(2): 205-210. (in Chinese)
- [12] 陈鹏. 用 XPS 研究兖州煤各显微组分中有机硫存在形态[J]. *燃料化学学报*, 1997, 25 (3): 238-241.  
CHEN P. Application of XPS in study forms of organic sulfur in macerals of Yanzhou coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1997, 25(3): 238-241. (in Chinese)
- [13] 陈鹏. 鉴定煤中有机硫类型的方法研究[J]. *煤炭学报*, 2000, 25 (增): 174-181.  
CHEN P. Study on determination of the forms of organic sulfur in coals[J]. *Journal of Coal Science & Engineering*, 2000, 25(Suppl.): 174-181. (in Chinese)
- [14] 代世峰, 任德贻, 宋建芳, 等. 应用 XPS 研究镜煤中有机硫的存在形态[J]. *中国矿业大学学报*, 2002, 31 (3): 225-228.  
DAI S F, REN D Y, SONG J F, et al. Application of XPS in research on occurrence of organic sulfur in vitrain[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2002, 31(3): 225-228. (in Chinese)
- [15] 刘艳华, 车得福, 徐通模. 利用 X 射线光电子能谱确定煤及其残焦中硫的形态[J]. *西安交通大学学报*, 2004, 38 (1): 101-104.  
LIU Y H, CHE D F, XU T M. X-ray photoelectron spectroscopy determination of the forms of sulfur in coal and its chars[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2004, 38(1): 101-104. (in Chinese)
- [16] PIETRZAK R, WACHOWSKA H. The influence of oxidation with HNO<sub>3</sub> on the surface composition of high-sulphur coals: XPS study[J]. *Fuel Process Technol.*, 2006, 87(11): 1021-1029.
- [17] 黄煜箴, 钱觉时, 张建业, 等. 高铁粉煤灰建筑吸波材料研究[J]. *煤炭学报*, 2010, 35 (1): 135-139.  
HUANG Y B, QIAN J S, ZHANG J Y, et al. Reseach on the building electromagnetic wave absorber mixing highiron fly ash[J]. *Journal of Coal Science & Engineering*, 2010, 35(1): 135-139. (in Chinese)