

微波辅助 H_2O_2 复配体系脱除煤中硫分研究

程嗣丹¹, 李梅^{1,2,3}, 丁宁¹, 岳劲松¹, 程雪云¹, 孙功成¹

(1. 北方民族大学 化学与化学工程学院, 银川 750021; 2. 北方民族大学 宁夏太阳能化学转化技术重点实验室, 银川 750021; 3. 北方民族大学 国家民委化工技术基础重点实验室, 银川 750021)

摘要: 为研究微波辅助 H_2O_2 复配体系脱除煤中硫分的效果, 选取宁夏宁东地区鸳鸯湖煤样作为研究对象。分别用柠檬酸和氢氧化钠与过氧化氢复配作用于煤样, 通过微波辐照处理, 微波辐照功率为 900 W, 辐照时间为 5 min。结果表明: 单独过氧化氢处理后脱硫率为 34.29%, 过氧化氢-柠檬酸和过氧化氢-氢氧化钠复配体系最大脱硫率分别高达 43.67% 和 45.31%, 且脱硫过程大部分硫铁矿硫被脱除, 煤中硫形态逐渐向高价态转化, 原煤中的噻吩被部分转化为亚砷、砷和硫酸盐硫; 微波辅助复配助剂处理后可以增大煤样与助剂的接触面积, 提高羟基自由基与煤中含硫基团接触的可能性, 从而提高脱硫率。

关键词: 微波辅助; 高硫煤; 氧化脱硫; 硫铁矿硫; 复配助剂

中图分类号: TQ 519 **文献标志码:** A

Removal of sulfur from coal by microwave-assisted H_2O_2 compound system

CHENG Sidan¹, LI Mei^{1,2,3}, DING Ning¹, YUE Jinsong¹, CHENG Xueyun¹, SUN Gongcheng¹

(1. Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, 750021 Yinchuan, China; 2. Ningxia Key Laboratory of Solar Chemical Conversion Technology, North Minzu University, 750021 Yinchuan, China; 3. Key Laboratory for Chemical Engineering and Technology, State Ethnic Affairs Commission, North Minzu University, 750021 Yinchuan, China)

Abstract: To study the effect of removing sulfur from coal by microwave-assisted H_2O_2 compound system, coal samples from Yuanyang Lake in Ningdong, Ningxia were selected as the research object. The coal samples were treated with citric acid, sodium hydroxide and hydrogen peroxide, respectively. The microwave irradiation power was 900 W, and the irradiation time was 5 min. The results show that the desulfurization rate treated by hydrogen peroxide alone is 34.29%. The maximum desulphurization rates for two compound systems of the hydrogen peroxide with citric acid, and hydrogen peroxide with sodium hydroxide compound system are as high as 43.67% and 45.31% respectively. During the desulfurization process, most pyrite sulfur is removed. Sulfur forms in coal are changed into high state gradually, and in particular, thiophene is partially changed into sulfoxide, sulfone and sulfate sulfur.

收稿日期: 2021-03-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21666001); 宁夏自然科学基金资助项目 (2020AAC03208); 宁夏低品质资源高值化利用技术研发人才小高地

第一作者: 程嗣丹 (1996-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 煤化工. E-mail: 1985541915@qq.com

通信作者: 李梅 (1978-), 女, 教授. 研究方向: 煤化工. E-mail: echolimei@126.com

Microwave assisted compound agent treatment can be used to increase the contact area between the coal sample and the compound agent. The possibility of contact between hydroxyl radical and sulphur-containing groups in the coal is increased, so as to improve the desulfurization rate.

Keywords: microwave-assisted; high sulfur coal; oxidation desulfurization; pyrite sulfur; compound reagent

2020 年，我国全年能源消费总量为 49.8 亿 t 标准煤^[1]，煤炭涉及工业应用的各个方面，但煤中的含硫杂质和矿物质会降低煤的质量，同时燃烧后产生的含硫气体会造成环境污染^[2]。煤中的硫主要分为有机硫和无机硫，有机硫主要以砒、亚砒、噻吩、硫醇、硫醚的形式存在，无机硫主要包括硫酸盐硫和硫铁矿硫^[3-4]。物理选煤、化学脱硫和微生物脱硫方法都可以用于脱硫，但其中物理方法难以有效脱除有机硫，微生物法脱硫速度缓慢并且菌种选取困难，化学方法是较为有效的脱硫方法，对有机硫、无机硫的脱除都有效果。化学方法可以分为酸碱浸出、氧化脱硫、电化学还原、有机溶剂萃取^[5-7]等。

过氧化氢(H₂O₂)作为一种常见的强氧化剂，在煤炭脱硫方面，有着其他氧化剂无法比拟的优点，例如：H₂O₂可以在较低温度下对煤炭进行常压脱硫，无需高压容器的作用，可以起到节能的作用^[8-9]。

微波是一种频率在 300 MHz~300 GHz 的电磁波，煤中含硫组分比煤基质对微波具有更好的响应特性，煤样在微波辅助处理后可以在煤基质不发生较大变化的同时，提升脱硫效果^[10-12]。Reddy 等^[13]研究表明用微波辅助脱硫更有利于硫分的脱除。Hayashi 等^[14]将煤与熔融 KOH、NaOH 混合后用微波辅助处理，使有机硫脱除率有了一定的提升。Jorjani 等^[15]用微波辅助过氧乙酸处理煤样后，脱硫效果不明显。Wu 等^[16]研究了微波辐照温度和原煤水分对脱硫率的影响，最大脱硫率可达 25.91%，并且不会严重影响煤的微观结构及物理性质。刘松等^[17]研究了微波辅助次氯酸钠脱除煤中硫分，脱硫率可达 10.17%，脱硫效果较差。Yang 等^[18]研究发现采用 HAc 与 H₂O₂ 结合，得到了 22.62% 的脱硫率。经过处理后，煤中灰分含量由 9.09% 降低到 7.90%。Tang 等^[19]通过实验证明，HAc 与 H₂O₂ 结合微波辅助后可以产生更多强亲电性的羟基阳离子与含硫基团反应，加强微波

脱硫的能力。

根据上文所述，前人已充分研究微波辅助单独试剂脱除煤中硫分，但对于微波辅助复配助剂脱除煤中硫分的研究很少。本实验选用柠檬酸(CA)和氢氧化钠(NaOH)与 H₂O₂ 进行复配，研究脱硫效果的变化，使用化学分析法测定脱硫前后煤中形态硫含量变化；选取 XPS，FT-IR，XRD，BET 和 SEM 等测试手段研究微波辅助作用下煤的脱硫机理，为微波辅助助剂脱除煤中硫分的研究提供更多实验数据参考。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验选用煤样采自宁夏宁东地区鸳鸯湖煤矿，破碎研磨选取的煤样，使粒径小于 74 μm，标记样品为 YYH，干燥后装入密封袋中，存放于干燥器中，原煤的元素分析和工业分析结果见表 1。表中：*w_{ad}* 为质量分数；*A* 为灰分；*M* 为水分；*V* 为挥发分；*FC* 表示固定碳；*S_t* 表示原煤的硫分总量；下标 ad 表示空气干燥基；上标*表示差减法。

表 1 煤样的元素分析与工业分析
Tab.1 Ultimate and proximate analysis of coal sample

样品	工业分析 <i>w_{ad}</i> /%				元素分析 <i>w_{ad}</i> /%				
	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>V</i>	<i>FC</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>H</i>	<i>O*</i>	<i>S_t</i>
YYH	5.57	5.76	23.25	65.42	71.65	0.77	3.69	9.50	3.06

1.2 实验方法

为探究不同助剂中煤的微波辅助脱硫效果，每次选取煤样 3 g 置于烧瓶中，以固液比 1 : 5 的比例加入不同浓度的 CA 和 NaOH 溶液，然后将不同质量比的两种助剂分别加入 15 mL H₂O₂ 溶液中，充分混合。将烧瓶置入微波反应设备中，设置微波功率 900 W，辐照时间为 5 min，微波处理后将溶液和煤样进行抽滤，并用热去离子水洗涤至中性，滤饼在 105℃ 下干燥，备用。测定煤样

回收率,并用自动定硫仪测定煤样中的硫含量,计算脱硫率。实验流程如图 1 所示。

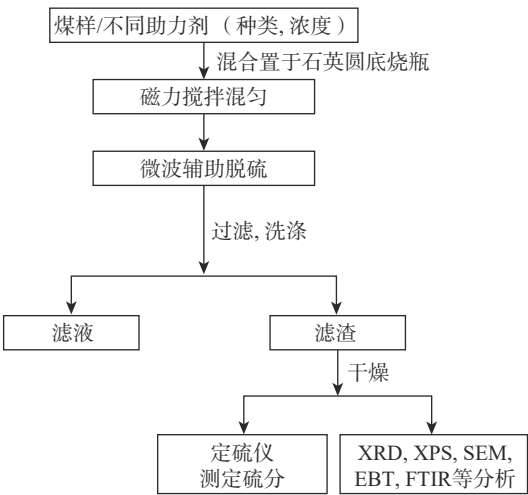


图 1 实验流程图
Fig.1 Experimental flow chart

1.3 脱硫率计算方法

脱硫率计算公式为

$$\gamma = \left(1 - \frac{S_j \eta}{S_t}\right) \times 100\%$$

式中: γ 表示硫脱除率, %; S_j 表示处理后煤的硫分总量, %; η 表示煤的回收率, %

1.4 实验仪器

使用 X-射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher ESCALAB Xi+型) 测定煤样硫形态变化, 以 C 1s (284.8 eV) 峰作为内标进行校正, 通过能为 30 eV。使用软件 XPSPEAK 对 S 2p 谱图进行拟合分析。

使用傅里叶变换红外光谱仪 (Thermo Nicolet Avatar 380) 测定煤样中含硫官能团变化, 使用压片法制样, 将 KBr 与样品按照 100 : 1 的比例均匀混合。以 400~4 000 cm⁻¹ 的扫描范围扫描 32 次, 分辨率 4 cm⁻¹。

使用热重分析仪 (NETZSCH STA 499 F5) 进行煤样热解特性分析, 升温区间 30~900 ℃, 升温速率为 10 ℃/min, 氮气流量为 100 mL/min。

使用 X 射线衍射仪 (Rigaku RINT-2000) 在 40 kV 电压、40 mA 电流下分析煤样中的矿物质种类及含量变化。测试扫描速率为 5 °/min, 测试角度为 10°~80°, 使用软件 jade 6.0 进行定性分析。

使用比表面孔隙分析仪 (Micro-meritics ASAP2020 HD88) 测定煤样孔隙比表面积和孔径。

使用扫描电子显微镜 (ZEISS EVO18) 在 15 kV 的电压下观察煤样的形貌特征, 观察分析在高真

空条件下进行。
使用中国上海 Sineo 新仪微波化学技术有限公司的微波反应设备 (MAS—II) 对样品进行微波辐照, 设置微波功率为 900 W, 辐照时间为 5 min。

2 结果与讨论

2.1 单独助剂对煤样脱硫效果的影响

称取 3 g 煤样, 加入不同浓度的酸碱溶液, 充分混合, 样品与助剂固液比为 1 : 5, 将微波功率设置为 900 W, 微波辐照时间为 5 min。

图 2 为不同助剂浓度作用下煤样的脱硫率, 由图 2 可以看出, 随着酸碱助剂浓度的增加, 煤样的脱硫率呈先上升后下降的趋势。这可能是由于煤样中的金属离子与助剂结合形成化合物, 阻碍了脱硫过程, 导致脱硫率下降。煤样加入至 15 mL 水中后进行微波辅助脱硫, 脱硫率仅为 2.36%, CA 和 NaOH 分别在浓度为 0.1 和 0.5 mol/L 处的脱硫率接近峰值, 分别为 8.23% 和 11.19%。可以看出, 酸碱试剂确实有提升脱硫率的效果, 但总体来说, 单独酸碱体系对煤样的脱硫效果并不理想。

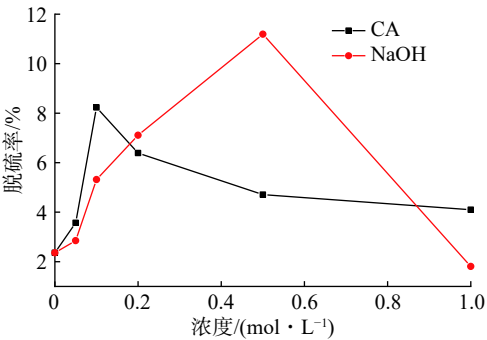


图 2 不同浓度酸碱助剂处理后的脱硫率
Fig.2 Desulfurization rate after treatment by different concentrations of acid and alkali reagents

2.2 复配助剂对煤样脱硫效果的影响

将 3 g 煤样以固液比 1 : 5 加入质量分数为 30% 的 H₂O₂ 溶液中, 充分混合, 微波辅助单独 H₂O₂ 助剂脱硫率可以达到 34.29%。

将一定量的酸碱助剂与 H₂O₂ 充分混合进行实验, 测定脱硫率。图 3 为复配助剂中不同酸碱用量处理后的脱硫率, 在 CA 和 NaOH 用量分别为 0.2 g 和 0.02 g 时达到峰值, 脱硫率最大值分别为 43.67% 和 45.31%, 分别提升 17.11% 和 21.51%。当酸碱用量过高或过低时, H₂O₂ 浓度将会被稀释, 在酸碱用量合适时复配体系脱硫率得到提升。当

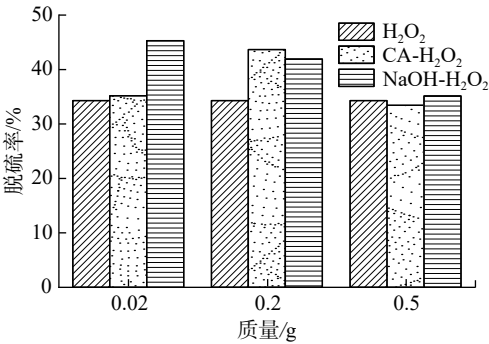


图3 复配助剂中不同酸碱用量处理后的脱硫率

Fig.3 Desulfurization rate after treatment by compound reagents with different dosage of acid and alkali

煤样经 H₂O₂ 处理后再加入同样质量的酸碱助剂, 脱硫率分别为 40.69% 和 38.87%; 先用同质量酸碱处理后再加入 H₂O₂, 脱硫率分别为 34.83% 和 40.84%, 脱硫效果均不如复配体系, 说明复配体系的脱硫效果并不是两种助剂的简单叠加。

表2 为不同助剂无微波辅助和微波辅助处理后的脱硫率。其中: γ_n 表示无微波辅助后的脱硫率; γ_m 表示微波辅助后的脱硫率。由表2 可以看出, 使用相同助剂的情况下, 微波辅助的脱硫效果要明显好于无微波辅助时的脱硫效果, 说明微波辅助可以提升不同助剂的脱硫效果。

表2 不同助剂无微波辅助和微波辅助处理后的脱硫率

Tab.2 Desulfurization rate of different auxiliary agents without microwave aid and with microwave aid treatment

样品	γ_n /%	γ_m /%
YYH-CA	3.65	8.23
YYH-NaOH	5.34	11.19
YYH-H ₂ O ₂	15.87	37.29
YYH-H ₂ O ₂ -CA	19.16	43.67
YYH-H ₂ O ₂ -NaOH	17.89	45.31
YYH-H ₂ O ₂ →CA	16.21	40.70
YYH-H ₂ O ₂ →NaOH	17.68	38.87
YYH-CA→H ₂ O ₂	16.83	34.83
YYH-NaOH→H ₂ O ₂	13.55	40.84

注: YYH-H₂O₂→CA 表示煤样经 H₂O₂ 处理后再用 CA 进行处理, 以此类推

表3 为复配助剂处理前后形态硫变化, 表中: S_p 表示硫铁矿硫; S_s 表示硫酸盐硫; S_o 表示有机硫; S_t 表示总硫; 下标 d 表示干燥基。由表3 可以看出, 复配体系在去除硫铁矿硫效果上有很

表3 不同助剂处理前后形态硫变化

Tab.3 Forms of sulfur before and after treatment with different auxiliary agents

样品	$S_{p,d}$ /%	$S_{s,d}$ /%	$S_{o,d}^*$ /%	$S_{t,d}$ /%
YYH	1.73	0.09	1.43	3.25
YYH-CA	1.72	0.06	1.32	3.10
YYH-NaOH	1.68	0.07	1.18	2.93
YYH-H ₂ O ₂	0.57	0.18	1.16	1.91
YYH-H ₂ O ₂ -CA	0.51	0.17	1.08	1.76
YYH-H ₂ O ₂ -NaOH	0.55	0.14	1.06	1.75

明显的提升, 对有机硫也有一定的去除效果。CA-H₂O₂ 复配体系对硫铁矿硫的脱除效果更好, 处理后硫铁矿硫含量只有 0.51%。NaOH-H₂O₂ 复配体系对有机硫脱除效果更好, 处理后有机硫含量只有 1.06%。

2.3 微波辅助复配助剂脱硫机理分析

2.3.1 复配助剂处理前后形态硫变化的分析

图4 为 YYH 煤及复配助剂处理后煤样的 S 2p 谱图, 表4 为图中不同硫形态峰面积变化得到的相对含量变化表, 硫化物硫、噻吩、亚砷、砷、硫酸盐硫对应的特征峰电子结合能范围分别为: 163.6~164.0 eV、164.0~164.4 eV、165.0~166.0 eV、167.5~168.5 eV、168.5~169.5 eV^[20-21]。由表4 可知, YYH 原煤中噻吩含量最高, 经过微波辅助处理后, 硫化物硫和噻吩峰强都有不同程度的减弱, 亚砷、砷、硫酸盐硫峰强都稍有增强, 并且复配体系变化更加明显。这表明 H₂O₂ 可以将低价态的硫氧化为高价态的硫, 复配体系可以提升氧化效果。

图5 为 YYH 煤及复配助剂处理后煤样的 C 1s 谱图。C—C、C=O 和 O=C—O 对应的特征峰电子结合能范围分别为: 284.4~284.8 eV、286.3~287.8 eV 和 288.4~289.9 eV^[22-23]。微波辅助复配体系处理后, 可以看出 C—C 峰强减弱, 这是由于 C—C 键断裂后与氧反应。处理后 C=O 峰强又明显增强, 这是由于微波辅助复配体系将煤样氧化, 使煤样中的硫分被氧化为硫酸盐硫, 然后被脱除。

2.3.2 脱硫前后煤样中官能团变化的分析

图6 为复配助剂处理前后煤样的 FT-IR 谱图, 复配助剂微波辅助处理后 FT-IR 走势与原煤相比基本相似, 并且在 2 800~3 000 cm⁻¹ 范围内脂肪烃 C—H 键的伸缩振动引起的吸收峰变化较小, 表示微波辅助复配助剂对煤基质影响较小。

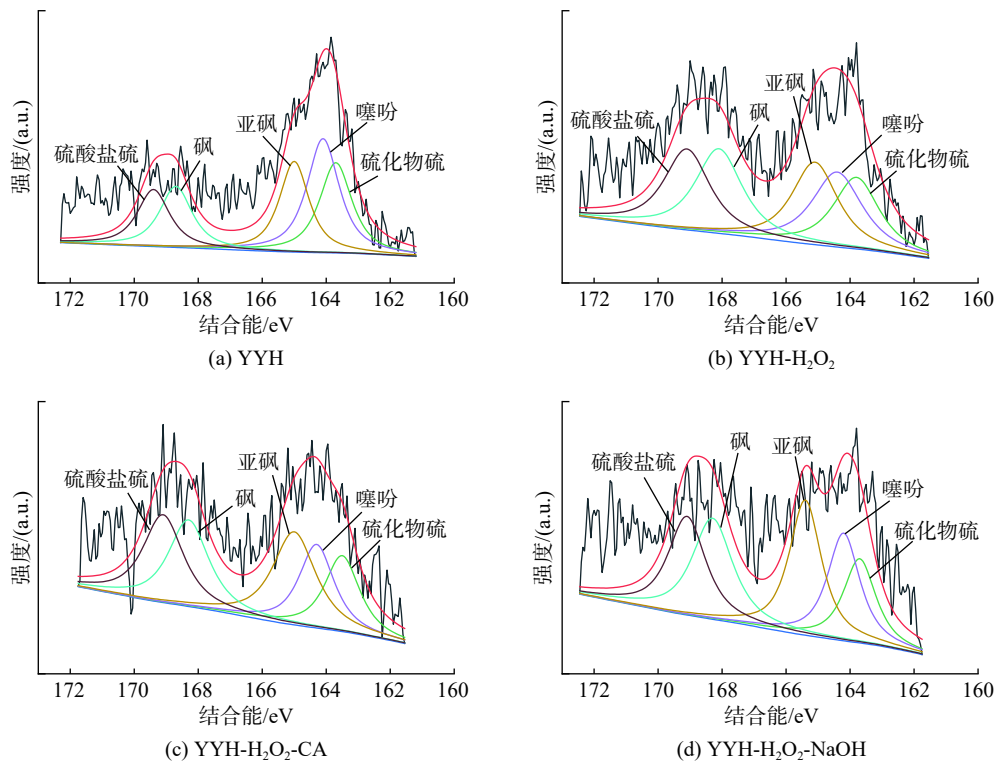


图 4 YYH 煤及复配助剂处理后煤样的 S 2p 谱图

Fig.4 S 2p spectra of YYH coal and coal samples treated with compound reagents

表 4 复配助剂处理前后煤样中不同硫形态及相对含量

Tab.4 Different sulfur forms and relative content in coal samples treated with compound reagents

样品	硫化物硫/%	噻吩/%	亚砷/%	砷/%	硫酸盐硫/%
YYH	22.26	28.13	20.50	15.06	14.06
YYH-H ₂ O ₂	17.77	20.25	20.47	21.43	20.08
YYH-H ₂ O ₂ -CA	15.99	17.58	24.08	21.03	21.32
YYH-H ₂ O ₂ -NaOH	14.81	18.95	23.77	22.24	20.23

在 1620 cm⁻¹ 处的吸收峰是由巯基的伸缩振动引起的, 在处理后的峰强都有一定程度的增强, 这表明处理后煤中的官能团被氧化。SO₄²⁻ 的吸收峰在 1350 ~ 1450 cm⁻¹ 稍有增加, 说明部分硫被氧化为硫酸盐硫。O=S=O 和 S=O 分别在 1050 cm⁻¹ 和 1200 cm⁻¹ 处的吸收峰经微波辅助复配助剂处理后都有不同程度的增强, 这表明部分低价态的有机硫被氧化为亚砷和砷, 这与 XPS 分析结果相吻合。S—H 和 FeS₂ 分别处于 471 cm⁻¹ 处和 420 cm⁻¹ 处, 脱硫后两处吸收峰降低, 说明硫醇、硫醚、无机硫含量都有所降低^[24]。

2.3.3 脱硫前后煤样的热解特性分析

图 7 和图 8 为微波辅助复配助剂处理前后 TG-DTG 图, 其中, TG 代表样品的失重, DTG 代表

样品失重速率。从 TG 曲线可以看出, 脱硫处理后煤样的总失重量低于原煤, 脱硫处理可能脱除了煤中部分挥发分; 另外, 在 400 °C 之前, 脱硫处理后煤样热解峰温向低温偏移, 热解失重速率大于原煤。对比处理前后的 DTG 曲线可以发现, 处理后的煤样最大失重速率对应的温度都有所降低, 这可能是由于微波辐照破坏了煤中部分弱键合结构, 导致部分挥发性物质的释放峰温提前。在 750 ~ 900 °C, 这个阶段煤样中的部分矿物质分解, 由于处理后煤样所含矿物质种类及含量减少, DTG 曲线变化明显平缓。

2.3.4 脱硫前后矿物质种类及含量变化分析

图 9 为 YYH 煤及不同助剂处理后煤样的 XRD 谱图。由图 9 可知, 在 YYH 原煤中主要含有石英、高岭石、硫铁矿和硫酸铁等矿物质^[25], 微波辅助复配助剂处理后, 样品中硫铁矿和高岭石等矿物质的峰强都有不同程度降低, 经复配体系处理后, 峰强降低明显, 硫铁矿和高岭石基本脱除, 石英峰强有一定程度变弱。这是由于微波辐照造成煤样中的部分矿物质分解, 导致矿物质含量降低。

2.3.5 脱硫前后比表面积及孔结构变化分析

表 5 为微波辅助复配助剂处理前后比表面积

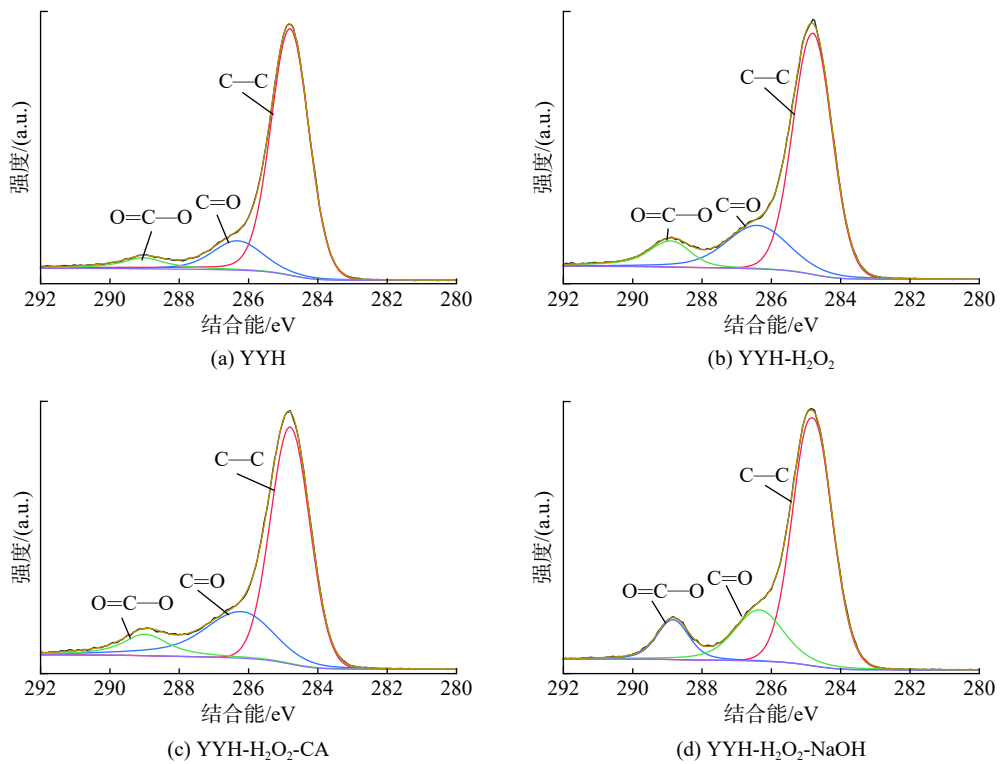


图 5 YYH 煤及复配助剂处理后煤样的 C 1s 谱图

Fig.5 C 1s spectra of YYH coal and coal samples treated with compound reagents

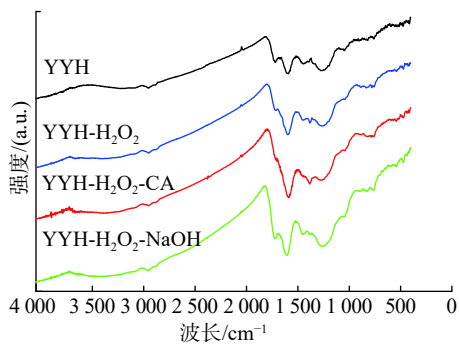


图 6 复配助剂处理前后煤样的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of coal samples before and after treatment with compound reagents

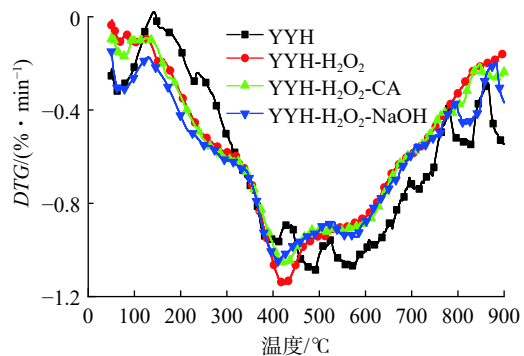


图 8 复配助剂处理前后煤样的 DTG 曲线

Fig. 8 DTG curve of coal samples before and after treatment with compound reagents

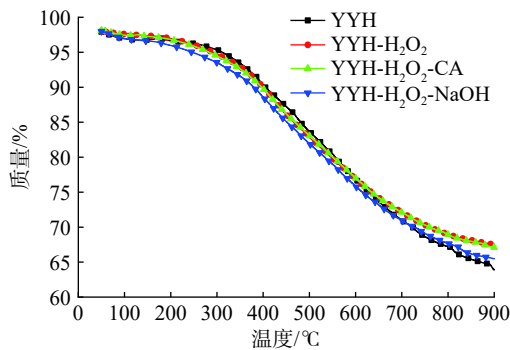


图 7 复配助剂处理前后煤样的 TG 曲线

Fig. 7 TG curve of coal samples before and after treatment with compound reagents

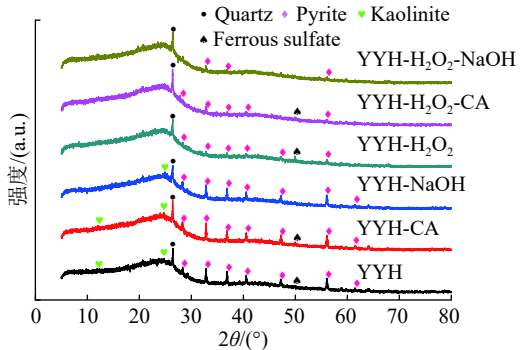


图 9 YYH 煤及不同助剂处理后煤样的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD pattern of YYH coal and coal samples treated with different reagents

表 5 YYH 煤及不同助剂处理后煤样的比表面积和煤样孔径

Tab.5 Specific surface area and pore size of YYH coal and coal samples treated with different reagents

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔隙容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
YYH	4.73	0.013	11.17
YYH-CA	5.15	0.015	11.50
YYH-NAOH	5.41	0.013	9.56
YYH-H ₂ O ₂	6.34	0.020	12.46
YYH-H ₂ O ₂ -CA	8.07	0.027	13.42
YYH-H ₂ O ₂ -NAOH	7.24	0.026	14.38

和煤样孔径的变化。CA 及 H₂O₂ 处理后, 样品比表面积、总孔容、平均孔径均增大, NaOH 处理后的样品比表面积、总孔容增大, 平均孔径缩小。这可能是因为 NaOH 会对煤样造成轻微侵蚀, 从而缩小平均孔径。复配助剂在微波辅助作用下使微孔数量增加, 煤样比表面积增加。由此可以看出, 微波处理使煤样的粒度变小, 同时会使煤样

比表面积变大。处理之后的煤样与助剂接触的面积增加, 含硫基团与羟基自由基接触的可能性提高, 含硫基团更容易被氧化, 提升脱硫效果。

2.3.6 脱硫前后煤样表面形貌变化

图 10 为微波辅助复配助剂脱硫前后煤样 SEM 图。图 10(a)~(c) 为煤样脱硫处理前后 2 000 倍数放大后的微观形貌图, 图 10(d)~(f) 为煤样脱硫处理前后 10 000 倍数放大后的微观形貌图。从图 10(a)~(d) 可以清晰看出微波辅助复配助剂处理后, 煤样粒径变小, 大颗粒煤样数量减少, 有利于增大煤样和助剂的接触面积, 提升脱硫效果。YYH 原煤大颗粒表面较为粗糙, 棱角较为分明, 表面上附着较多小颗粒。从图 10(e) 可以看出, CA-H₂O₂ 体系微波辅助处理后, 煤样表面附着物明显减少, 煤粒较光滑; 从图 10(f) 可以看出, NaOH-H₂O₂ 体系微波辅助处理后, 煤样表面有侵蚀, 复配体系微波辅助后增大了煤样与助剂接触面积, 提高了含硫基团被氧化的可能性, 提升脱硫效果。

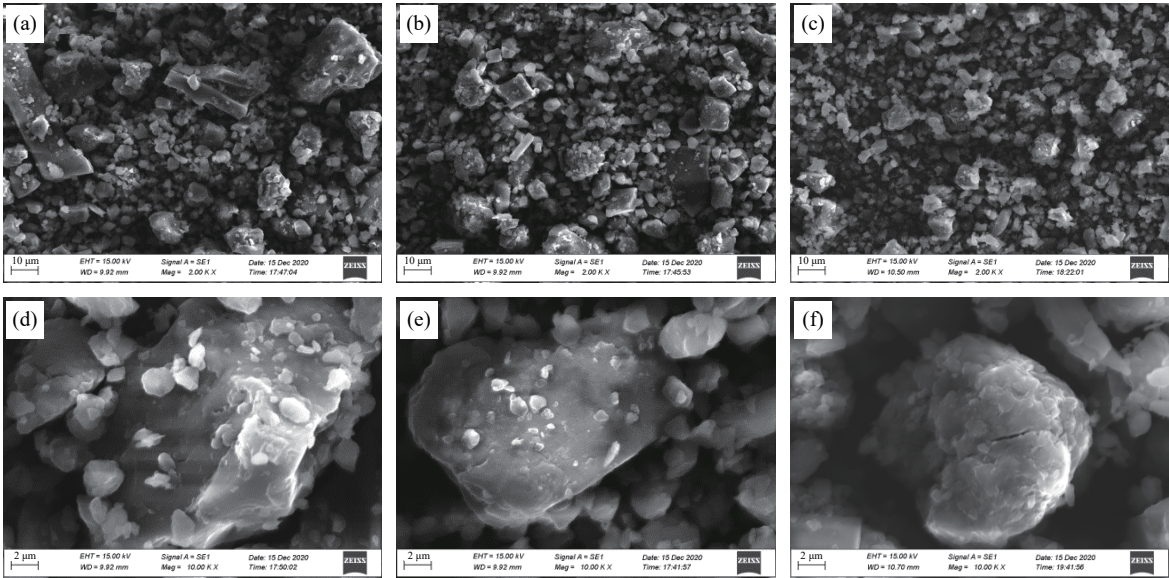


图 10 微波辅助复配助剂脱硫前后煤样 SEM 图

Fig.10 SEM images of coal samples before and after microwave assisted desulfurization with compound reagent

3 结 论

通过微波辅助 CA 和 NaOH 分别与 H₂O₂ 构成复配体系进行煤脱硫, 使用 FTIR, XPS, XRD, BET 和 SEM 分析脱硫前后煤基质和形态硫的变化情况, 得出以下结论:

a. 单独 CA 和 NaOH 对 YYH 煤样的脱硫效果并不明显, 分别为 8.23% 和 11.19%。单独 H₂O₂ 脱

硫率可以达到 37.29%, CA 和 NaOH 与 H₂O₂ 复配是使用量分别为 0.2 g 和 0.02 g 时达到峰值, 脱硫率最大值分别为 43.67% 和 45.31%, 可以将 H₂O₂ 脱硫率分别提升 17.11% 和 21.51%。

b. 微波辅助复配助剂处理过程中煤中矿物质峰强降低明显, 硫铁矿和高岭石基本脱除, 石英峰强有一定程度变弱。

c. 微波辅助复配助剂处理后噻吩含量降低, 亚

砒, 砒, 硫酸盐硫含量增加。微波辅助复配体系可以将煤样中低价态的硫氧化为高价态的硫酸盐硫后脱除。

d. 脱硫处理后, 煤样粒径变小, 表面附着物明显减少, 煤样和助剂的接触面积增大, 有利于脱硫反应的进行。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 中华人民共和国 2020 年国民经济和社会发展统计公报 [N]. 人民日报, 2021-03-01(10).
- [2] SAIKIA B K, DUTTA A M, SAIKIA L, et al. Ultrasonic assisted cleaning of high Sulphur Indian coals in water and mixed alkali[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 123: 107–113.
- [3] 许宁, 陶秀祥, 谢茂华, 等. 基于 XPS 的微波脱硫前后煤中硫形态的变化研究 [J]. *煤炭工程*, 2014, 46(12): 111–113.
- [4] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [5] 李安, 李萍, 陈松梅. 炼焦煤深度降灰脱硫的研究 [J]. *煤炭学报*, 2007, 32(6): 639–642.
- [6] XIA W C, XIE G Y. A technological review of developments in chemical-related desulfurization of coal in the past decade[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 161: 65–71.
- [7] 王德强, 水恒福. 红球菌对煤中硫的脱除及对煤溶胀和抽提性质的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(4): 503–505.
- [8] KANE L, ROMANOW S. Oxidation desulfurization for diesel demonstrated[J]. *Hydrocarbon Processing*, 2003, 82(7): 29.
- [9] ZHAO D S, ZHOU E P, WANG J L, et al. Oxidation desulfurization of thiophene using phase transfer catalyst/H₂O₂ systems[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2008, 26(9): 1099–1107.
- [10] TAO X X, TANG L F, XIE M H, et al. Dielectric properties analysis of sulfur-containing models in coal and energy evaluation of their sulfur-containing bond dissociation in microwave field[J]. *Fuel*, 2016, 181: 1027–1033.
- [11] MA X M, ZHANG M X, MIN F F, et al. Fundamental study on removal of organic sulfur from coal by microwave irradiation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 139: 31–35.
- [12] CHELGANI S C, JORJANI E. Microwave irradiation pretreatment and peroxyacetic acid desulfurization of coal and application of GRNN simultaneous predictor[J]. *Fuel*, 2011, 90(11): 3156–3163.
- [13] REDDY B R, VINU R. Microwave assisted pyrolysis of Indian and Indonesian coals and product characterization[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 154: 96–103.
- [14] HAYASHI J I, OKU K, KUSAKABE K, et al. The role of microwave irradiation in coal desulphurization with molten caustics[J]. *Fuel*, 1990, 69(6): 739–742.
- [15] JORJANI E, REZAI B, VOSSOUGH M, et al. Oxidation pretreatment for enhancing desulfurization of coal with sodium butoxide[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(4): 545–552.
- [16] WU Y, PENG S Q, JI D G, et al. Research of coal desulfurization on microwave[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 734–737: 967–971.
- [17] 刘松, 张明旭, 卢旭东. 高硫煤微波辅助脱除有机硫试验研究 [J]. *煤炭技术*, 2015, 34(5): 308–310.
- [18] YANG Y C, TAO X X, KANG X, et al. Effects of microwave/HAc-H₂O₂ desulfurization on properties of Gedui high-sulfur coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 143: 176–184.
- [19] TANG L F, CHEN S J, WANG S W, et al. Exploration of the combined action mechanism of desulfurization and ash removal in the process of coal desulfurization by microwave with peroxyacetic acid[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 13248–13258.
- [20] DONG L, ZHANG Y, ZHAO Y M, et al. Deash and desulfurization of fine coal using a gas-vibro fluidized bed[J]. *Fuel*, 2015, 155: 55–62.
- [21] 李梅, 杨俊和, 常海洲. 显微组分热解硫迁移的 X 射线光电子能谱研究 [J]. *上海理工大学学报*, 2015, 37(6): 527–534.
- [22] 贺琼琼, 苗真勇, 万克记, 等. X 射线光电子能谱对褐煤中碳氧形态的研究 [J]. *煤炭技术*, 2016, 35(1): 298–300.
- [23] WANG Y N, WEI X Y, LI Z K, et al. Extraction and thermal dissolution of Piliqing subbituminous coal[J]. *Fuel*, 2017, 200: 282–289.
- [24] SAIKIA B K, BORUAH R K, GOGOI P K. FT-IR and XRD Analysis of coal from Makum coalfield of Assam[J]. *Journal of Earth System Science*, 2007, 116(6): 575–579.
- [25] 张启锋, 张伟基, 曹银平, 等. 粒径对焦炭 XRD 测试影响研究 [J]. *有色金属材料与工程*, 2019, 40(5): 27–31.

(编辑: 丁红艺)