

## 特约综述



水恒福 博士, 二级教授, 博士生导师。安徽省首批学术技术带头人、安徽省杰出人才、安徽省政府特殊津贴专家、中国化工学会工程热化学专委会副主任委员、煤清洁转化与低碳利用安徽省重点实验室主任、煤资源转化与洁净利用安徽省高校科技创新团队负责人、全国五一劳动奖章获得者和全国模范教师。长期从事煤洁净转化与高质化利用研究, 主持承担国家自然科学基金项目 7 项, 含重点项目 1 项; 联合承担国家国际科技合作专项项目 1 项、国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目 1 项、国家自然科学基金重点项目 1 项、国家 863 专题项目 2 项。建立了低阶煤热溶和热溶物高效液化以及在配煤炼焦中利用的新方法, 开发了低阶煤水热处理及其用于煤液化和配煤炼焦、高硫煤的洁净利用、煤焦油选择性加氢和高附加值利用等新技术, 发表 SCI/EI 收录论文 200 余篇, 连续入选斯坦福大学研究团队发布的最新“全球前 2% 顶尖科学家”榜单, 出版学术著作 2 部, 获授权国家发明专利 32 件。研究成果荣获省部级科学技术奖励二等奖 3 项, 三等奖 2 项。

## 高硫煤硫的脱除及其在配煤炼焦中的应用研究进展

曹先中, 李占库, 康士刚, 水恒福

(安徽工业大学 煤清洁转化与低碳利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** 随着低硫优质炼焦煤资源的大量消耗, 高硫煤的高效和资源化利用问题凸显, 而硫的有效脱除是解决这一问题的关键。煤自身的性质, 特别是其变质程度以及硫的赋存形态与分布直接影响煤转化过程中硫的迁移行为。基于此, 本文综述煤中硫的赋存形态及其脱除方法, 包括煤热解过程中硫的热转化行为, 以及高硫煤在配煤炼焦过程中的应用。结果表明: 煤的硫含量及其赋存形态受煤生成时期沉积环境的影响较大, 不同形态硫分解的温度区间不同, 导致在热解过程中其转化行为存在明显差异。因此, 需要结合现有或采用新的表征方法, 精确识别煤中硫的含量及其形态分布。采用机器学习结合先进的算法挖掘出统计数据蕴含的规律, 是煤热解脱硫研究的新方向。通过调整配合煤的组成, 利用高挥发分煤裂解产生的富氢自由基作为原位供氢体, 与含硫自由基结合, 促使生成的含硫气体随挥发分一同逸出; 同时, 通过调控高挥发分煤中的矿物质(尤其是碱性化合物)组成, 降低其固硫作用, 从而获得低硫高质量焦炭, 是高硫煤在炼焦配煤中有效应用的可行途径。此外, 研究煤炭化过程中传质效应对硫调控的作用机制, 对于抑制含硫组分与焦炭的表面反应、实现高硫炼焦煤的清洁转化及其在配煤炼焦中的高效利用具有重要意义。

**关键词:** 高硫煤; 硫赋存形态; 脱硫; 配煤炼焦; 资源化利用; 清洁转化; 煤热解

**中图分类号:** TQ 530 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.25012



收稿日期: 2025-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(22178002)

作者简介: 曹先中(1988—), 男, 安徽怀宁人, 博士生, 主要研究方向为煤化工。

通信作者: 水恒福(1965—), 男, 安徽芜湖人, 博士, 二级教授, 博士生导师, 主要研究方向为煤清洁转化与高质化利用。

引文格式: 曹先中, 李占库, 康士刚, 等. 高硫煤硫的脱除及其在配煤炼焦中的应用研究进展[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(2):118-135.

## Research Progress on Desulfurization of High-sulfur Coal and Its Application in Coal-blending Coking

CAO Xianzhong, LI Zhanku, KANG Shigang, SHUI Hengfu

(Anhui Provincial Key Laboratory of Coal Clean Conversion and Low-carbon Utilization, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

**Abstract:** With the extensive utilization of low-sulfur, high-quality coke-making coal resources, the efficient and resource utilization of high-sulfur coal has become increasingly urgent, and the removal of sulfur is the key to addressing this issue. The inherent properties of coal, particularly its coalification degree and the existed forms and distribution of sulfur, directly impact the migration behavior of sulfur during coal conversion processes. Based on this, the existed forms of sulfur in coal and the methods for its removal were reviewed, including the thermal transformation behavior of sulfur during coal pyrolysis, as well as the application of high-sulfur coal in the blending process for coke-making. The results indicate that the sulfur content in coal and its existed forms are closely related to the sedimentary environment during the coal formation. Different forms of sulfur decompose within distinct temperature ranges, leading to notable differences in their transformation behaviors during pyrolysis. Therefore, it is necessary to accurately identify the content and forms of sulfur in coal by combining existing or adopting new characterization methods. The use of machine learning combined with advanced algorithms to uncover patterns in statistical data represents a novel direction in the research of sulfur removal during coal pyrolysis. By adjusting the composition of blended coal, the hydrogen-rich radicals generated from the cracking of high-volatile coal can serve as in-situ hydrogen donors, combining with sulfur-containing radicals to allow the generated sulfur-containing gases to escape with the volatiles. Simultaneously, regulating the mineral composition (especially alkaline compounds) in high-volatile coal can reduce its sulfur-fixing effect, thereby producing low-sulfur, high-quality coke. This is an effective approach for the application of high-sulfur coal in coal-blending and coke-making. Additionally, investigating the mechanism of mass transfer effects on sulfur regulation during coal carbonization is crucial for inhibiting the surface reactions between sulfur-containing components and coke, achieving clean conversion of high-sulfur coking coal, and its utilization in coal-blending and coke-making.

**Keywords:** high-sulfur coal; sulfur existed form; desulfurization; coal-blending and coke-making; resource utilization; clean conversion; coal pyrolysis

焦炭在高炉冶炼中扮演着多重角色, 既是炉料的支撑骨架, 也是炼铁反应的还原剂和渗碳剂, 同时还为炼铁反应提供所需的热量。随着国内高炉大型化改造的推广及先进冶炼技术的快速发展, 小型高炉生产线正逐步关停。为了满足大型高炉的生产需要, 钢铁企业对冶金焦的质量要求不断提高, 导致炼焦生产中优质炼焦煤的需求量持续增加, 配煤成本居高不下。低硫低灰的优质炼焦煤资源短缺问题日益凸显。国内炼焦煤资源的探明储量达 3 073 亿 t, 约占煤炭资源存储量的 19%, 但其中具有开采价值的储量仅约 395 亿 t, 仅占其保有资源储量的 12.8%。在这些储量中, 气煤储量最多, 占比为 46%, 其次分别为 24% 的焦煤、16% 的瘦煤和 13% 的肥煤<sup>[1]</sup>。肥

煤和焦煤作为主要的配煤煤种, 在顶装焦炉配合煤生产中的比例通常超过 50%, 以确保焦炭质量达标, 这也导致肥煤和焦煤资源尤为紧缺。2024 年, 我国焦炭产量约 4.89 亿 t<sup>[2]</sup>, 消耗炼焦原煤约 10 亿 t, 其中肥煤和焦煤近 5.5 亿 t。随着低硫低灰优质肥煤和焦煤的大量开采, 其资源日渐紧缺。高硫炼焦煤因其价格低廉, 适当配入可有效降低配合煤成本并节约优质炼焦煤资源, 因此受到炼焦行业的重视。然而, 随着高硫炼焦煤配入比例的增高, 容易导致焦炭中硫含量升高, 进而对高炉生产造成不利影响。

在确保配合煤结焦性能的前提下, 通过有效调控硫分, 增加中高硫炼焦煤的使用比例, 是实现其资源高效利用的有效途径<sup>[3]</sup>。采用前脱硫技术降低中

高硫炼焦煤中的硫含量,可以将其应用于配煤炼焦。此外,热解脱硫也是1种有效手段,高硫煤中的硫主要以有机硫形式存在,在炼焦过程中,这些有机硫经热解进入气相,随后通过煤气脱硫而被脱除,从而减少有机硫在焦炭中的残留。然而,无论是前脱硫还是热解脱硫,脱硫效果主要取决于煤中硫的赋存形态。在煤转化过程中,硫的不同形态导致其迁移规律不同,这也决定了生产过程中硫脱除的难易程度不同。工业生产中,企业应根据实际需求选择特定的物理或化学脱硫技术。对于高硫煤炼焦生产,炼焦煤的性质、煤中矿物质含量、硫的形态分布及热解反应条件是影响热解脱硫效率的主要因素<sup>[3]</sup>。传统的物理脱硫仅能脱去高硫煤中的无机硫,对有机硫的脱除效果不明显。化学脱硫因环保成本昂贵,加之可能会引起煤性质的变化,也不适用于高硫煤炼焦生产。因此,深入研究硫分在高硫煤热解过程中的迁移规律,充分发挥高挥发分炼焦煤在炼焦过程中的协同脱硫作用,以及富氢焦炉煤气的加氢脱硫作用,实现对炼焦过程中硫分迁移的有效调控,可以扩大炼焦用煤资源,有效降低配合煤成本。

鉴于此,本文综述高硫煤中硫的赋存形态及其脱除方法,阐述煤炭热解过程中无机硫和有机硫的脱除转化规律及其影响因素,并总结高硫煤在配煤炼焦中应用的最新研究进展。在此基础上,对高硫煤在热解过程中硫的脱除规律研究发展方向及其在配煤炼焦过程中的高效利用进行展望,为降低企业配煤炼焦成本、拓展炼焦用煤资源提出建议。

## 1 煤中硫的赋存形态

煤中硫的赋存形态和含量差异主要受成煤时期沉积环境变化的影响。其中,滨海相沉积和海陆交替相沉积的煤中含硫量较高,而陆相沉积的煤中硫含量较低<sup>[4]</sup>。煤中的硫主要以无机硫和有机硫的形态存在,少量以元素硫形式存在<sup>[5-6]</sup>。我国的煤炭资源以侏罗纪时期形成的煤炭最多,其次是石炭-二叠纪(主要分布在北方),随后依次为白垩纪、二叠纪(主要分布在南方)和第三纪,三叠纪时期最少。不同地区炼焦煤的成煤时期也有所不同,西南地区的炼焦煤多是晚二叠纪的龙潭组煤,而西北、华北及华东地区的炼焦煤则属于二叠纪的山西统煤系和石炭纪的太原统煤系<sup>[7-10]</sup>。二叠纪的山西统煤系属陆相沉积,煤中硫的含量普遍较低,一般少于1%(质量分数,下同);石炭纪的太原统煤系属于海陆相交互沉积,煤中硫的含量较高,一般可达2%~4%及以上;

西南晚二叠纪的煤田多属于滨海相沉积,煤中硫的含量更高,一般超过4%<sup>[11-14]</sup>。

### 1.1 煤中的无机硫

煤中的无机硫主要以硫酸盐硫和黄铁矿硫的形式存在<sup>[15]</sup>,其中黄铁矿硫占比较大。煤中的黄铁矿并非在单一时期形成,而是经历了不同地质阶段的演化,具有多阶段、多硫源的生成特点<sup>[16-18]</sup>。刘大锰等<sup>[19]</sup>研究了华北地区晚古时代煤的黄铁矿成分,将其分为8种类型,并根据演化时段划分为同生-准同生阶段、早期成岩阶段、晚期成岩阶段和后生阶段4个阶段,各种类型的黄铁矿均为不同演化阶段的产物。从化学形态上看,煤中的无机硫主要为黄铁矿,其次是少量的白铁矿( $\text{FeS}_2$ ,斜方晶系)、磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{S}_2$ )、闪锌矿( $\text{ZnS}$ )、黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )和方铅矿( $\text{PbS}$ )等<sup>[20]</sup>。硫酸盐主要为石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和绿矾( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),以及少量的重晶石( $\text{BaSO}_4$ )等。煤中的黄铁矿受热时会发生分解,同时与热解产生的活性H及焦炭中的C、CO、CO<sub>2</sub>等发生反应<sup>[21]</sup>。该热分解反应受一定的热力学性质约束,同时也受黄铁矿自身聚集状态或分散程度、煤中有机基质分解能力等因素的影响。煤中黄铁矿的起始分解温度为250~550℃,且不同煤种的差异显著,其大量分解的温度范围更宽。特别地,在煤的风化过程中,黄铁矿硫也可能会分解产生少量的单质硫( $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$ 和 $\text{S}_8$ )<sup>[22]</sup>。

### 1.2 煤中的有机硫

煤中的有机硫均赋存于有机大分子中,其组成较为复杂,目前尚无成熟的有机硫分离方法。煤中有机硫的来源较为多样,主要分为两大类:一类来自动物尸体残骸或微生物氨基酸中的原始有机硫<sup>[23]</sup>,其含量较少,但在低硫煤中较为丰富,且在煤中的分布较为均匀;另一类主要为次生有机硫,这类有机硫多与成煤过程中的沉积环境及海水作用相关<sup>[24-25]</sup>,主要是无机硫与有机质之间化学反应的产物,反应过程较为复杂。其一,由于微生物发挥的还原作用,在成岩作用的早期阶段,硫酸盐会分解为 $\text{H}_2\text{S}$ 、S和 $\text{H}_2\text{S}_x$ ,金属阳离子( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 等)与 $\text{H}_2\text{S}$ 结合为金属硫化物,主要是 $\text{FeS}$ -黄铁矿<sup>[26]</sup>;同时,沉积体系中的 $\text{H}_2\text{S}$ 、S、 $\text{H}_2\text{S}_x$ 与煤有机质分子之间发生化学反应,生成有机硫化物。其二,由于海水的侵蚀作用,泥炭沼泽中存在大量的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,当野生植物残骸进入泥炭化作用时,常会释放出 $\text{CH}_4$ 等还原性气体<sup>[27-29]</sup>,这些还原性气体可将硫酸盐还原为 $\text{H}_2\text{S}$ 和S,两者在还原环境的泥炭沼泽中与泥炭中的有机质发

生反应,形成有机硫化物。陈龙等<sup>[30-31]</sup>采用光学显微镜、扫描电镜-电子能谱(scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)、X射线衍射(X ray diffraction, XRD)、X射线光电子能谱(X ray photoelectron spectroscopy, XPS)等技术,对取自合山煤田河里洛山矿和石村矿的高硫煤常量元素及矿物学特征进行研究,结果发现:在泥炭堆积和早期成岩阶段,由于陆源碎屑的缺乏,煤中铁离子含量较低;同时,有机质会与铁争夺硫元素,导致黄铁矿中的硫含量减少,而有机质将硫转化为其他有机硫;后期受地热作用,部分原生黄铁矿和硫醇发生热解生成 $H_2S$ ,这些 $H_2S$ 进一步与有机质结合生成噻吩硫,致使煤中有机硫含量再度升高。Zhao等<sup>[32]</sup>采集6个高黄铁矿硫煤(HPSC)样本、10个高有机硫煤(HOSC)样本和4个高硫酸盐硫煤(HSSC)样本,通过显微镜观察和化学分析发现:这3种煤的随机镜质体反射率相近,表明3种煤在成煤时期经历了相似的地质热作用过程;但3种煤含硫多环芳烃化合物(sulfur-containing polycyclic aromatic compounds, SPAC)的结构及含量差异显著。HOSC样本中含硫多环芳烃化合物/多环芳烃化合物(SPAC/PAC)的平均比值达到55.0%,而HPSC样本的比值仅19.3%,HSSC样本为22.6%。这表明煤的变质程度并非引起SPAC差异的主要因素,硫的赋存形态可能是导致SPAC出现显著差异的原因;与另外2种煤相比,HPSC中黄铁矿、硫和铁(Fe)的含量较高,硫更倾向于与Fe反应生成黄铁矿,从而导致HPSC和HSSC中SPAC的含量较低。

煤中有机硫大多镶嵌在煤的大分子结构内,存在形式比较复杂多样,稳定性也各不相同<sup>[33]</sup>。煤中有机硫通常可以分为硫化物、硫醇、噻吩及其衍生物三类<sup>[34]</sup>,并可进一步细分为硫醚、硫醇、二硫化物、亚砷类、砷类、噻吩类和磺酸盐类硫化物<sup>[35]</sup>。Attar<sup>[36]</sup>发现,煤中有机硫多数以噻吩形式存在,少量以硫醚和硫醇的形式存在。其中,脂肪硫的热稳定性较差,受热后会转化为 $H_2S$ ,部分也可以转化为热稳定性较好的杂环硫。杂环噻吩硫通常含有至少1~6个环和O, N等杂原子,且常含有复杂的、不同链长的烷基取代基。二硫化物和芳香硫的含量相对于杂环硫较低<sup>[37]</sup>。随着煤结构组成的芳香化程度的提高,煤中噻吩硫的形态也持续变化。煤中有机硫在发生热解反应时,常以S,  $H_2S$ ,  $CS_2$ , COS,  $SO_2$ 及 $C_4H_4S$ 等含硫气体形式挥发释放<sup>[38]</sup>。

目前,通过化学方法难以直接分析煤中有机硫

的赋存形态。多数学者通过化学溶剂萃取等方法,将煤样进行溶剂萃取分离,或者进行煤热解反应,利用气相色谱(gas chromatograph, GC)、气质联谱(gas chromatograph coupled with mass spectrometer, GC-MS)等仪器分析表征萃取物和热解产物等的结构,进而研究煤中有机硫的分子结构<sup>[39]</sup>。Chen等<sup>[40]</sup>通过傅里叶变换红外光谱(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)和拉曼(Raman)光谱分析发现,随着煤变质程度的增加,芳香结构参数如芳香度、芳碳率和芳香环缩合指数(DOC)均有所增大;当镜质体最大反射率 $R_{o,m}>1.40\%$ 时,相同煤化度的低有机硫煤的芳香结构参数高于高有机硫煤,而高有机硫煤的脂肪族侧链长度小于低有机硫煤,DOC值则随着煤化度的增加而波动;当 $R_{o,m}<2.35\%$ 时,高有机硫煤的烃生成潜力高于低有机硫煤;而当煤处于过成熟阶段,也即煤化作用的最后阶段( $R_{o,m}>2.00\%$ )时,煤中较高的有机硫含量会影响芳香碳的相对丰度,从而降低煤的变质度。Raman光谱分析也表明,高有机硫煤的变质程度相较于低有机硫煤偏低,说明有机硫作为杂原子抑制了煤化程度的加深。

综上,受沉积环境的影响,不同成煤时期的煤中硫的赋存形态和含量存在显著差异。煤中的硫主要以无机硫和有机硫形式存在,少量以元素硫形式存在。无机硫主要来源于黄铁矿,其形成经历了多个地质阶段;而有机硫则复杂多样,主要来源于原始有机硫和次生有机硫,其中次生有机硫与沉积环境和海水作用密切相关。有机硫的存在形式包括硫化物、硫醇、噻吩等,其热稳定性差异较大。由于煤中硫的赋存形态和含量不同,脱硫的难度也有所差异,因此有必要对煤脱硫技术进行深入研究。

## 2 煤脱硫技术研究现状

煤脱硫技术种类繁多,其中浮选脱硫,尤其是重介质洗选,是1种已实现工业化并得到广泛推广的生产工艺技术<sup>[41-44]</sup>。该技术可用于炼焦煤前脱硫,是1种较为成熟的物理脱硫技术<sup>[45]</sup>。尽管煤的化学脱硫技术已取得一定研究进展,但由于其可能改变煤的工艺性质,加之环保要求日益严格,导致其在配煤炼焦生产中较难推广<sup>[46]</sup>。煤的热解脱硫是1种在煤利用过程中的脱硫方法,通过高温加热使煤中的硫化物分解并释放。煤的炼焦过程实质上也是1种热解过程,因此高硫炼焦煤在炼焦过程中的热解脱硫是其用于配煤炼焦的有效途径。

## 2.1 物理洗选脱硫

物理洗选脱硫可有效脱除煤中的无机硫,其机理是利用煤中主要含硫矿物质与有机基体在性质上的差异,如亲水性、荷电、密度、磁性等不同,实现含硫矿物质与煤基体的物理分离。工业生产中,常见的物理脱硫方法包括多段浮选法和重介质洗选法等。

### 2.1.1 浮选法

浮选法可以在一定程度上提高煤与矿物质的分离效率,因其工艺简单且成本低廉,而被广泛用于煤脱硫过程<sup>[47]</sup>。为了提高浮选脱硫的效果,可以添加不同的抑制剂,如石灰、水玻璃、巯基乙酸、联苯三酚等<sup>[48]</sup>。Wang等<sup>[49]</sup>以淮北张庄煤为研究对象,采用疏水絮凝浮选法对其进行脱硫处理,取得了较好的脱硫效果,脱硫率高达72.9%。进一步地,Sahinoglu<sup>[50]</sup>采用松油为起泡剂,对高硫煤进行浮选试验,结果发现:煤的粒度分布对脱硫率具有较大影响;在煤粒度为0.125 mm、松油用量为250 g/t时,对煤中灰分、黄铁矿硫和硫酸盐硫的去除率最大。陈俊<sup>[51]</sup>采用浮选法对山西ZY和ZF烟煤进行脱硫,研究捕收剂Span20-乳化煤油、起泡剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)-乳化松油及抑制剂CTAB-乳化仲辛醇等对煤浮选效果的影响,且采用响应曲面法优化浮选工艺。结果表明:煤油乳化可以提高精煤收率,采用非离子型表面活性剂Span20的乳化煤油稳定性好,可以有效提高ZY烟煤浮选脱硫率;采用响应曲面法优化ZF烟煤浮选药剂用量,当捕收剂Span20-乳化煤油、起泡剂CTAB-乳化松油及抑制剂CTAB-乳化仲辛醇使用量分别为300, 116, 123 g/t煤时,ZF烟煤的浮选脱硫率最高。Zhao等<sup>[52]</sup>研究发现,在重庆地区细粒高硫煤的浮选脱硫过程中,添加有效药剂可在矿粒表面形成亲水性薄膜。例如:石英的OH<sup>-</sup>能够与黄铁矿表面的Fe<sup>2+</sup>发生反应,形成难溶亲水的氢氧化亚铁(Fe(OH)<sub>2</sub>)和氢氧化铁(Fe(OH)<sub>3</sub>)薄膜;黄铁矿与丁基黄原酸钠在黄铁矿表面生成黄原酸铁疏水薄膜,OH<sup>-</sup>取代黄原酸离子在黄铁矿表面生成Fe(OH)<sub>2</sub>薄膜,从而提高脱硫效率<sup>[53-55]</sup>。Wang等<sup>[56]</sup>采用4种不同的预脱硫方法(浮选、HCl-HF酸浸、HCl-HF-HNO<sub>3</sub>和超声波辐照)对高硫煤进行脱硫处理,发现浮选法几乎脱除了煤中所有的硫酸盐和大部分黄铁矿,超声处理可更有效地脱除某些低分子量的有机硫,并削弱一些稳定硫物种中的C-S键;他们还尝试采用逐步处理的方式(浮选-HCl-HF-HNO<sub>3</sub>-超声波)提高脱硫效率,发现预脱硫方法可显著影响煤中硫的赋存形态及其热解迁移行为。

### 2.1.2 重介质洗选法

重介质洗选法是1种成熟的煤脱硫方法,在工业生产中占比达到60%,是目前的主流技术之一。对于分选粒度范围为4.5~50.0 mm的难选煤料,采用重介质旋流器脱硫降灰效果较好,可有效脱除煤中团聚态的黄铁矿硫。但对于颗粒较小及显微粒镶嵌形态的无机硫化物、共价键结合的有机硫化物脱除效果一般<sup>[57-60]</sup>。左伟等<sup>[61]</sup>分析空气重介质流化床干式分选法、复合干式分选法、微细粒煤干式高梯度磁选法和摩擦电选法4种方法对高硫煤干法分选的脱硫效果和分选原理,结果表明:空气重介质流化床干式分选法的精度高,适用煤种范围广,可大规模推广;复合干式分选法存在分选精度低和除尘困难等问题;微细粒煤干式高梯度磁选法存在设备造价高、能耗较高的缺点;摩擦电选法容易受空气湿度等因素的影响,分离效果不稳定。丁华琼等<sup>[62]</sup>比较研究“重介质旋流器+干扰床+旋流静态微泡浮选柱”三段式煤炭洗选的工艺优势,证实采用干扰床分选可以有效提高粗煤泥的脱硫效果。

综上所述,物理脱硫法主要是利用重力选煤的方法选煤,选煤入料量较大、环境污染小、生产成本低,但分选细粒煤的效果较差。并且,物理脱硫法仅对各类以矿物质形式存在的无机硫的脱除有效,对于煤大分子结构中“键合”的硫原子和有机硫化物的脱除效果不佳,过度洗选还可能会造成煤中有机硫相对含量升高,进而影响精煤收率。在生产实践中,仍需平衡硫含量和精煤收率二者之间的矛盾。

## 2.2 化学脱硫

化学脱硫法是指通过化学反应,将煤中的硫转化为其他易脱除形态,达到脱硫的目的。化学脱硫法主要包括溶剂萃取法、电化学法、生物化学法等脱硫工艺技术。

### 2.2.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法对脱除煤中的有机硫十分有效,其关键在于萃取溶剂的选择。如采用四氯乙烯可有效脱除30%~70%的有机硫,而复合溶剂的萃取脱硫效果往往比单种溶剂好<sup>[41]</sup>。煤中含硫有机组分可溶解于多种有机溶剂,但目前尚未发现能够定向与含硫官能团反应且不与其他组分作用的溶剂。此外,现有萃取剂可能会破坏煤本身的有机结构,从而影响其工业应用。Li等<sup>[63]</sup>采用N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)为溶剂,并添加乙酸四丁基胺在室温下对冷泉肥煤(LQ)进行萃取,得到产率为32.2%的萃取物(LQE)和产率为67.8%的萃余

物 (LQR)。通过固体核磁共振 ( $^{13}\text{C-NMR}$ )、FTIR 等分析表明, 三者结构差异明显, 其硫含量和形态分析结果如表 1。由表 1 可看出: LQE 中无机硫仅为质量分数 0.04% 的黄铁矿硫; 而在 LQ 和 LQR 中, 黄铁矿硫和硫酸盐硫的含量更高。这是由于黄铁矿和硫酸盐在室温下几乎不溶于 NMP, 导致迁移到 LQE 中的硫主要是有机硫, 而无机硫主要残留在 LQR 中。

表 1 LQ, LQE 和 LQR 的硫含量和形态分布 w/%

Tab. 1 Sulfur content and speciation distribution of LQ, LQE and LQR w/%

煤料	$S_{t,d}$	$S_{s,d}$	$S_{p,d}$	$S_{o,d}$
LQ	1.78	0.03	0.29	1.47
LQE	1.43	—	0.04	1.39
LQR	1.96	0.04	0.40	1.51

注: d 表示干燥基;  $S_t$  表示总硫;  $S_s$  表示硫酸盐硫;  $S_p$  表示黄铁矿硫;  $S_o$  表示有机硫。

### 2.2.2 电化学法

电化学氧化脱硫是利用煤中各形态的硫化物在阳极发生氧化反应, 转化为硫酸盐再进行脱除。采用的电解质可分为碱性和酸性体系<sup>[64]</sup>。在碱性体系下, 电化学脱硫易导致精煤灰分增加, 增幅可达 40%~70%, 限制了煤的后续转化利用。在酸性体系下, 电化学氧化脱硫过程条件较为温和, 常见的酸性电解质为盐酸。Hittle 等<sup>[65]</sup> 研究发现, 当煤样粒度 < 0.5 mm 时, 最佳工艺条件下的全硫脱除率最高可达 46.6%, 其中无机硫脱除率为 70.0%, 有机硫脱除率为 44.0%。

### 2.2.3 生物化学法

生物化学法脱硫通常在常温常压下进行, 反应条件温和, 能够有效减少环境污染。如采用特定菌株能够选择性地去除煤中各种形态的硫, 同时不会影响其热值。因此, 基于微生物的煤脱硫方法具有高效性和潜在应用前景<sup>[66]</sup>。Liu 等<sup>[67]</sup> 研究发现, 使用氧化亚铁硫杆菌脱硫可促进煤中黄铁矿的氧化和溶解, 同时也可去除有机硫。Tang 等<sup>[68]</sup> 采用氧化亚铁硫杆菌和黏质红酵母菌对不同变质程度的高硫煤进行微生物浮选脱硫, 结果表明: 混合细菌系统对有机硫的脱除率最高, 可达 79.65%; 随着煤化度的降低, 有机硫的脱除率呈现上升趋势, 煤中灰分产率与脱硫效率呈正相关, 说明高矿物质含量有助于促进微生物浮选脱硫并增强生物氧化作用。该研究将微生物脱硫及浮选相结合, 显著提高了高硫煤中无机硫 (浮选) 和有机硫 (微生物脱硫) 的脱除率, 为高硫煤清洁利用技术的发展和煤炭资源的高效利用提供了有益的尝试和探索。煤自身的特性及外部条件影响微生物的脱硫效果, 如煤化度、硫的赋存形态、温度、

颗粒大小和微生物种类等。Xu 等<sup>[69]</sup> 采用恶臭假单胞菌对山西高硫煤进行生物脱硫, 在最优条件下总硫脱除率为 58.23%, 但生物脱硫后煤结构发生了变化, 其热稳定性低于原煤。

综上所述, 通过溶剂萃取可以脱除高硫煤中全部的无机硫和灰分, 萃取物的硫含量有所降低。然而, 该方法存在萃取物收率较低 (一般小于 50%)、消耗大量有机溶剂等问题, 因此不适合用于工业大规模高硫煤的脱硫。电化学氧化法脱硫需采用电解质, 且要求煤颗粒粒径较小, 脱硫后煤的灰分增加, 煤的结构和性质也会发生改变, 限制了其在配煤炼焦中的应用。生物脱硫条件温和, 对有机硫的脱除效果较好, 但涉及菌株筛选以及可能引起煤结构与性能改变等问题, 其工业应用受到限制。将微生物脱硫与煤的浮选技术相结合, 通过筛选合适的微生物菌株, 可以同步实现无机硫、有机硫和灰分的脱除, 这是高硫煤资源化利用的有效途径之一。

### 2.3 煤的热解脱硫

煤的热解指在隔绝空气的条件下, 煤受热发生一系列物理化学反应的复杂过程。在此过程中, 煤中的挥发性组分释放并转化为焦炉煤气和煤焦油, 难挥发性组分则滞留形成半焦或焦炭。煤的热解过程通常可分为 3 个阶段: 低温干燥脱水脱气阶段、中温热裂解阶段和高温缩聚阶段。在炼焦炉中, 煤料的成层结焦行为在空间上呈现出显著的分层特征: 靠近炉墙的区域由于温度较高, 煤料率先发生结焦, 形成致密的焦炭层; 在中间过渡区域, 随着温度逐渐降低, 煤料的热解和缩聚速率减缓, 焦炭结构相对疏松; 而在焦饼中心区域, 由于温度最低, 煤料的热解和缩聚反应最为缓慢, 焦炭结构较为松散, 甚至可能存在未完全反应的煤颗粒。炼焦煤的成层结焦行为是 1 个复杂的多阶段、多相过程, 涉及热解、缩聚和固化等多种物理化学变化, 且该行为受多种因素影响, 包括煤质特性、温度分布、加热速率、煤料粒度以及炉内压力等。例如: 高温区焦炭结构致密, 而低温区焦炭结构疏松; 煤料粒度过大可能导致结焦不均匀, 粒度过小则可能增加气体流动的阻力。此外, 煤中的杂原子硫及其化合物在热解过程中会在气相、液相和固相中重新分配, 部分硫会从残留的半焦或焦炭中脱除。因此, 对于高硫煤, 热解过程不仅是 1 种热转化过程, 同时也是 1 种脱硫提质的过程。

#### 2.3.1 煤中无机硫的热解脱除

煤中的黄铁矿作为典型的无机硫, 其热分解发生在气固界面, 热解过程经历  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS}_{1-x} \rightarrow \text{FeS}$ , 而 FeS 的分解反应需要较高的温度<sup>[35]</sup>。在惰性气氛中,

FeS的分解温度约为550℃,而在还原性气氛中则更高。Gryglewicz<sup>[70]</sup>研究表明:波兰煤在热解过程中,黄铁矿转化为FeS的反应温度在360~700℃之间,在360℃开始失去硫;但当温度超过700℃时,尽管黄铁矿转化为硫化亚铁的过程几乎完成,焦中硫化物硫含量仍有所增加。这是由于煤在热解过程中释放的硫化氢部分被煤矿物质中的方解石和菱铁矿固定。煤中大量的脂肪侧链热解会释放活性含氢自由基,能够诱导活化含硫基团发生进一步反应生成H<sub>2</sub>S,从而提高纯黄铁矿的分解效率<sup>[71]</sup>。Chen等<sup>[72]</sup>认为,煤中具有供氢能力的原生烃能够促进黄铁矿的还原反应,提高反应速率。

### 2.3.2 煤中有机硫的热解脱除

在热解过程中,煤中有机硫随着挥发分的释放而发生变化,生成小分子的气相化合物,如H<sub>2</sub>S、COS、CS<sub>2</sub>以及CH<sub>3</sub>SH等;同时,也会生成如含有噻吩等结构的较大分子化合物并转移至煤焦油中,而未挥发释放的含硫基团则留存于半焦或焦炭中。

Cheng等<sup>[73]</sup>使用ZnCl<sub>2</sub>溶液将气煤分离为4个组分,通过NMR、煤显微结构表征、XPS和流动度等测试方法,研究气煤中不同分离组分在与高硫焦煤共热解过程中硫的转化行为及其在焦炭中的形态分布。结果表明:随着气煤中镜质组含量的增加,煤中脂肪碳的相对含量增加,热解过程中挥发分的释放量也增加;挥发分中的氢自由基促进了硫的分解,并以含硫气体的形式释放,从而降低焦炭中的硫含量;气煤中的低密度组分在与高硫焦煤共热解时,具有最大的流动性和最宽的塑性温度区间,塑性层的稳定性最佳;而气煤中的矿物质组分则富集于高密度结构中,导致焦炭中硫酸盐硫和硫化物硫增加。上述研究表明,通过富集煤中的镜质体和脱除其碱性矿物质,有助于降低焦炭中的硫含量,这为高硫焦煤的合理利用提供了理论基础。Jia等<sup>[74]</sup>针对山西的高硫Yanjiahe煤,通过采用硫的K边X射线吸收近边结构(X ray absorption near-edge structure, XANES)光谱技术,首次探讨不同形态硫在焦炭中的空间分布特征。研究发现:在500℃时,煤中硫分解生成的H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>等含硫气体更容易从焦炭顶部逸出,而从焦炭底部释放的速率较低,导致挥发物中的硫与焦炭中的有机基质反应减少,使得噻吩硫的含量降低,脱硫率提高;当温度超过500℃时,含硫气体的释放速率增加,并随挥发物迅速逸出,增强了含硫气体与顶部焦炭的二次反应,导致顶部焦炭中的噻吩硫含量增加,脱硫率降低;随着温度进一步升

高,噻吩硫的C—S键和亚砷硫的O—S键更容易断裂,脱硫率增加。

使用添加剂也可以有效改善高硫煤的脱硫效果。Li等<sup>[75]</sup>研究表明:选择1种普遍存在于煤中的硅铝基矿物(GL)作为炼焦添加剂,可有效降低焦炭的反应性,在添加质量分数为0.7%的GL时,焦炭的反应性指数(coke reactivity index, CRI)达到最低,但过量添加会影响焦炭的微晶和孔隙结构;更重要的是,添加GL增强了其与高硫煤中碱性矿物的结合,减少了这些碱性矿物质对硫自由基的捕获能力,可促进煤有机质的分解,增加氢、氧活性自由基的生成,进而促进硫的脱除;添加GL后,焦炭中噻吩硫的含量相对增加,而硫酸盐硫的含量减少,说明GL的添加促进了硫自由基与煤有机质的二次反应,导致噻吩硫含量的增加。这些发现为调节配合煤中不同矿物质之间的相互作用,减少碱性矿物质对硫的捕获能力提供了新的研究思路。Jia等<sup>[76]</sup>以炼钢废水中常见的铬作为添加剂,对高有机硫焦煤进行脱硫处理,并采用XANES研究其在高温炼焦过程中对硫形态空间分布和转化的影响。结果发现:在热解过程中铬添加剂主要通过促进亚砷硫O—S键的断裂有效促进脱硫,且CrCl<sub>3</sub>的脱硫效果优于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在垂直方向上,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>通过捕获硫自由基形成硫化物,促进焦炭底部亚砷O—S键的断裂;在水平方向上,CrCl<sub>3</sub>在破坏噻吩类C—S键后与硫自由基结合生成硫化物,同时促进亚砷O—S键的断裂。

焦化工业生产中对于高硫煤的热解脱硫研究也有长足的进步。余长有等<sup>[77]</sup>选用马钢焦化厂常用的高硫、中高硫、中硫和低硫炼焦煤,利用固定床进行煤热解炭化实验。研究表明:气肥煤和肥煤比焦煤更有利于硫化物向气相产物中迁移,且迁移比例相近;气肥煤中有更多的硫化物转化迁移至液相产物,而肥煤和焦煤中硫化物迁移至液体产物中较少且迁移比例接近。不同煤种的脱硫效率顺序为气肥煤>肥煤>焦煤,煤中不同赋存形态的硫热解转化脱除率顺序为硫化物类和硫化铁类硫>砷类硫>亚砷类硫。噻吩类硫和硫酸盐类硫的热解脱除难易程度与煤的硫含量存在一定关联,高硫煤的噻吩类硫较易脱除,硫酸盐类硫较难脱除,而中高硫煤的情况却相反。Li等<sup>[63]</sup>通过超声波萃取技术将冷泉(LQ)肥煤分离成萃取物(LQE)和萃余物(LQR),并进一步研究了热解过程中LQE和LQR中硫的迁移行为及其对焦炭脱硫效果的影响。结果表明:LQE中以难以脱除的有机硫为主,而LQR中含有更多易热解的无

机硫, 这导致两者在热解过程中分别表现出较弱和较强的脱硫效果。

如图 1 所示: 在热解过程中, 有机硫中硫化物硫在焦炭中的残留率 (residual rate, RR) 最低, 超过 50% 的硫化物硫逸出; 与砒、噻吩和亚砒相比, 硫化物硫在热解过程中更易被脱除。噻吩硫在焦炭中的含量最高, 且其在焦炭中的残留率超过 50%, 表明噻吩硫仍是焦炭中的主要有机硫, 难以完全从焦炭中脱除; 在 1 000 °C 热解后, 焦炭中无机硫在总硫中的占比降至 10% 以下, 硫酸盐硫残留率最低, 在 LQR 焦中仅占总硫量的 17.5%, 表明无机硫易转化为气态/焦油中的硫; LQR 和 LQ-LQR 焦中硫酸盐残留率较低, 表明 LQR 焦在热解过程中有助于促进硫酸盐的脱除。由于 LQR 焦中的有机基质较为松散, 可以减弱含硫自由基与煤大分子自由基之间的二次重组, 从而促进含硫气体的释放, 导致更多的硫酸盐从 LQR 和 LQ-LQR 焦中移除。在上述焦炭中, LQE 焦中砒 (88%) 和噻吩 (74%) 的残留率均最高, 而多数硫化物硫则由 LQE 焦中迁移至气相或液相。高温下, 有机硫的 C—S 键先分解为硫自由基, 进而与氢或氧自由基结合形成 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub>。同时, 气态硫与焦炭的气固反应会导致有机硫的再生。LQE 焦中较高的噻吩残留率可能归因于较高热解温度下 LQE 中挥发分的显著释放, 形成更多的微孔结构, 从而促进气体硫在焦炭中的吸附, 并增强气固反应, 最终导致焦炭中噻吩含量的增加。LQR 焦的松散结构使得硫自由基与焦炭之间的反应概率减小, 噻吩的再生减少, 从而降低 LQR 焦中噻吩的残留率。

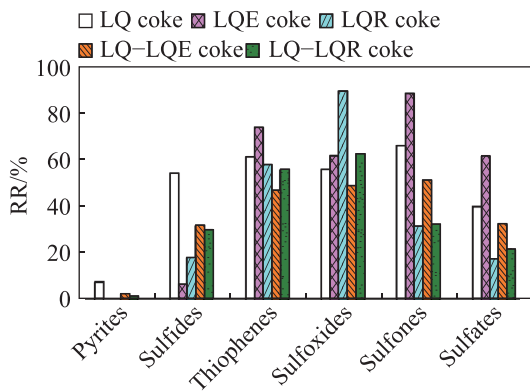
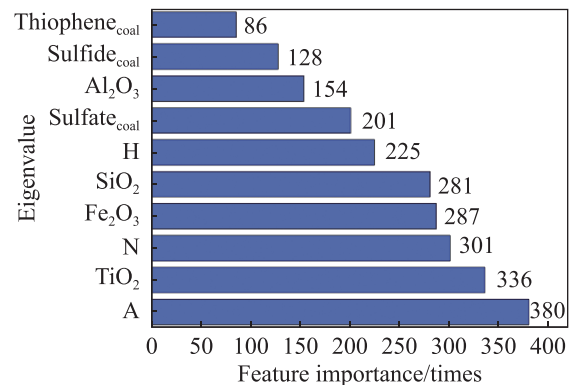


图1 不同赋存形态硫在 1 000 °C 热解残焦中的残留率<sup>[75]</sup>

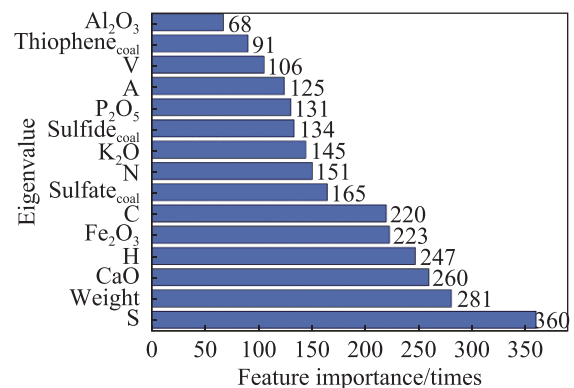
Fig. 1 Retention rate of various sulfur forms in coke from coal pyrolysis at 1 000 °C<sup>[75]</sup>

利用机器学习对高硫煤热解脱硫的试验数据进行分析, 结合先进算法挖掘数据背后的规律, 可为研究煤在焦化过程中硫的迁移规律提供新的思路。Yao 等<sup>[78]</sup> 利用机器学习研究高硫煤热解过程中硫的

迁移规律, 发现在构建机器学习模型时, 在研究的数据集和实验条件下, 采用 6 个特征即可准确预测煤热解硫迁移特征 ( $R^2 > 0.9$ ); 与随机森林模型相比, XGBoost 模型在不损失预测精度的情况下可提高预测效率。LightGBM 模型具有更好的精度、泛化、效率和性能, 将 LightGBM 与 Hyperopt 相结合在能够准确预测煤热解硫迁移特征的前提下, 也可进一步提高计算效率。对于 Hyperopt 和 Grid-search 2 种超参数调节手段, Hyperopt 的参数调节上限更高, 其是 1 种更方便、更快、资源占用更少的搜索方式。图 2 为采用 LightGBM 模型对焦中硫含量和硫形态的特征因子重要性分析结果。由图 2 可看出: 在配合煤中, 总硫含量对硫迁移过程具有决定性影响, 其中硫酸盐硫的含量更能影响焦炭中的硫含量, 而煤中本身的 S 和 H 含量对噻吩硫的影响最大。这表明, 氢能有效削弱煤中有机硫的 C—S 键, 促进硫化物转化为硫醇生成  $\cdot\text{SH}$ , 并能促进液体和固体产物中 H<sub>2</sub>S 释放至挥发分气体中而脱硫。挥发分也是影响噻吩含量的重要因素, 在配合煤中加入高挥发分煤, 可抑制硫自由基与初生焦炭的相互作用, 促进含硫气体释放, 从而影响硫的迁移特征。由于高挥发分煤的挥发分释放温度区间与配合煤中硫的释放温度区间重合较多, 使得焦炭中硫含量较低。



(a) Sulfide



(b) S<sub>t, dchar</sub>

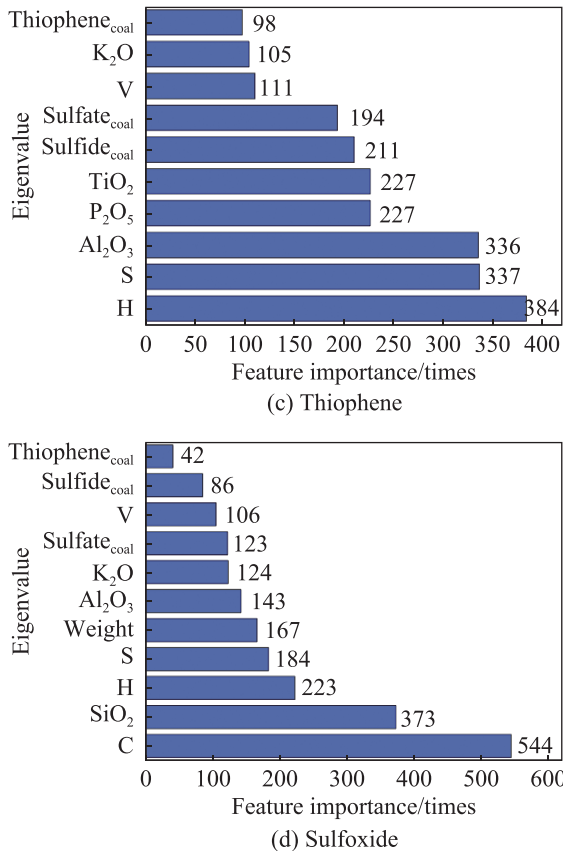


图2 影响焦中硫含量和硫形态的特征因子重要性分析结果<sup>[76]</sup>  
 Fig. 2 Analysis result of the importance of characteristic factors influencing sulfur content and sulfur form in coke<sup>[76]</sup>

综上所述,煤的热解过程中,有机硫和无机硫的赋存形态及其热解行为对脱硫效果有重要影响。煤中镜质体含量、挥发分释放、氢自由基生成以及添加剂的使用(如硅铝基矿物和铬化合物)均能显著促进硫的脱除。此外,通过采用机器学习模型技术对高硫煤共热解过程进行研究,可以更深入地揭示硫的迁移规律。特别是对于炼焦企业,采用该技术可以对大量的配煤炼焦生产数据进行统计分析,挖掘出数据背后的规律,包括配合煤的工艺性质、硫含量等因素对焦炭性质及硫含量的影响规律,从而推动高硫煤在配煤炼焦中的高效应用。这也是人工智能助力炼焦工业未来发展的重要研究方向。为进一步提升炼焦生产过程中高硫煤的利用效率,需要研究更科学的配煤技术,调节煤中硫的赋存形态及其热解行为,实现高效的脱硫目标。

### 3 高硫煤在配煤炼焦中的应用研究

为满足大高炉对焦炭质量的要求,同时获得高附加值的炼焦化学品,在降低生产成本的基础上提高企业效益,炼焦工业一般采用配煤炼焦。通过调

整配煤比适应煤种的变化,包括配入高硫煤炼焦。不同炼焦煤种性质差异显著,在炼焦过程中会表现出不同的热解性能,对硫脱除的影响差异也较大<sup>[79]</sup>。在配煤炼焦中,除配合煤中总硫含量和其形态分布外,影响焦炭中硫含量的因素还包括单种煤配入比例以及配合煤的挥发分、灰分与灰成分组成等。

#### 3.1 配煤比的影响

常海洲等<sup>[80]</sup>以平顶山焦化厂配煤炼焦为研究对象,探讨高硫煤配入对炼焦过程的影响。通过对配煤比的优化,生产出抗碎强度( $M_{40}$ )>76.0%、耐磨强度( $M_{10}$ )<8.0%、总硫( $S_{td}$ )质量分数<0.6%的焦炭,焦炭品质达到二级焦的质量要求,主焦煤的配比也从45%~50%降至40%左右,生产成本也有所降低。刘振学等<sup>[81]</sup>对鄂尔多斯地区渭北煤田西部矿10号煤层的高硫焦煤进行40 kg级小焦炉配煤炼焦实验,验证了其具有较好的结焦性;用于企业配煤炼焦生产的结果表明,控制此类高硫焦煤配入比例在3%~7%内,再通过调整优化整体配煤比可以生产出二级冶金焦。燕慧等<sup>[82]</sup>以工业生产时的炼焦煤种及配煤比例为研究基础,分别选取1种高硫焦煤和高硫肥煤进行40 kg级小焦炉配煤炼焦实验,考察配入不同比例的高硫煤对所得焦炭质量的影响。研究发现:高硫焦煤和高硫肥煤的脂肪链较长,成焦过程中可以分解产生更多的含氢基团,软化熔融过程中产生的胶质体流动性好、塑性温区宽、黏结性更佳;在炼焦过程中,高硫焦煤和高硫肥煤中硫化物及砷、亚砷等硫化物分解后与含氢组分结合,生成的含硫气体随挥发分释放,当配入过高比例的高挥发分、高流动度的高硫肥煤,会增加成焦过程的膨胀压力、焦炭收缩应力、焦炭孔隙率,致使焦炭强度下降;分别配入质量分数为2%的高硫焦煤和3%的高硫肥煤时,得到焦炭的各项指标均优于原基础焦炭。玄振法等<sup>[83]</sup>利用工业分析、煤岩分析以及40 kg级小焦炉实验,研究发现:配加20%高挥发低硫的新矿气煤和20%离石1/3焦煤,同时配用高黏结的20%山西柳林和20%兑镇高硫焦煤、10%翟镇气肥煤和10%达州瘦煤,得到的焦炭硫分在0.90%左右, $M_{40}$ 在87.40%左右, $M_{10}$ 在6.20%左右,焦炭反应后强度(coke strength after reaction, CSR)稳定在68.5%以上,焦炭粒径从42.00 mm提升到42.95 mm;配加翟镇气肥煤前后的每吨干煤产煤气量分别为328, 335 m<sup>3</sup>,配煤成本下降47~89元/t。将含硫量不同的煤种混配,也可以保证焦炭的热性质和硫含量满足要求<sup>[84]</sup>。在确保焦炭质量合格的前提下,将高

硫煤按照一定比例科学合理地配入配合煤, 能有效利用高硫煤资源, 并降低配煤成本。

### 3.2 配合煤挥发分的影响

对于高硫煤参与配煤炼焦的过程中, 就挥发分促进硫脱除的机理已有广泛研究。Li 等<sup>[85]</sup>采用重介质分离法对长焰煤 (MHL) 进行浮选分级, 研究不同级分对高硫焦煤在热解过程中的硫调控和焦炭反应性的影响。研究发现: MHL 低密度级分含有更多的脂肪侧链和不稳定的脂肪结构, 碱性矿物含量较低, 配入后高硫煤硫脱除率较高; MHL 高密度级分含有较多的矿物质和惰性成分, 配入后对高硫煤的脱硫不利, 并导致焦炭的微晶结构有序性降低, 缺陷位点增加, 焦炭的反应性提高, 这也与许世森等<sup>[86]</sup>的研究结果一致。这些研究为将低成本高挥发分的长焰煤与高硫焦煤配伍炼焦提供了理论参考。

Shen 等<sup>[87]</sup>针对高有机硫煤炼焦过程, 研究添加气煤对硫定向调控的效果, 探讨高挥发分气煤配伍时硫的定向调控机理, 结果发现: 添加气煤后焦炭的硫含量均低于未添加气煤, 在配合煤中添加质量分数为 5% 的高挥发分气煤 GC1 或质量分数为 3% 的高挥发分气煤 GC2, 均获得了较高的脱硫率和较低的焦炭硫含量; 气煤的配入对硫的调控主要发生在焦炭表面或孔隙结构中。在适宜的气煤配比条件下, 含硫自由基与碱性矿物质的相互作用被削弱, 更多的硫分随挥发分释放; 受到传质限制, 气煤对焦炭本体中的硫分影响较小。而当气煤的配比过高时, 一方面, 加剧了焦炭与含硫自由基的二次反应; 另一方面, 受气煤自身矿物质的作用, 硫的定向调控效果被抑制, 导致焦炭中硫滞留量增加, 如图 3。

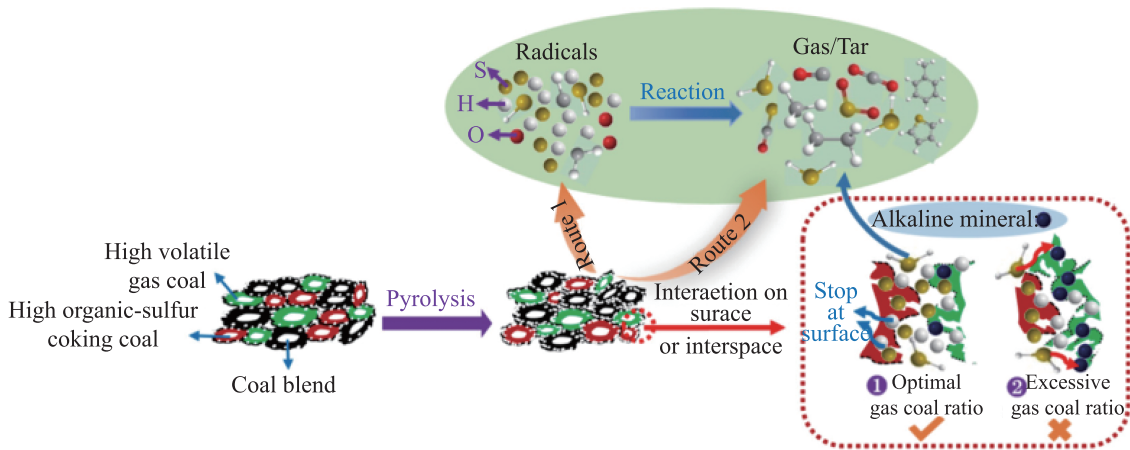


图3 高温热解过程中高有机硫焦煤和高挥发分气煤配伍时硫的定向调控机理<sup>[87]</sup>

Fig. 3 Directional regulation mechanism of sulfur during the high-temperature pyrolysis of high organic-sulfur coking coal blending with high volatile gas coal<sup>[87]</sup>

Guo 等<sup>[88]</sup>针对高有机硫炼焦煤 (A) 和气煤 (B) 共热解, 根据热解过程中挥发分的释放方向设计垂直和水平堆叠模式下的热解实验, 研究温度对传质条件的影响。结果表明: 气煤的挥发分在有限距离内有助于硫的脱除, 与挥发物的质量传递条件相关; 煤和焦层的渗透性决定挥发分的传递阻力, 挥发分的释放量和速率则控制脱硫的驱动力。Zhou 等<sup>[89]</sup>结合<sup>13</sup>CNMR, Raman 光谱和 FTIR 等表征技术, 研究高硫肥煤 (FC1, FC2) 和低硫贫煤 (MC) 的共热解过程, 结果发现: FC1 的亚甲基和芳香桥碳含量高、支链度大、生烃能力强, 致使 FC1 在热塑阶段产生更多的液相产物, 且流动性更高, 与 MC 的融合性更好。当 FC1 中 MC 的添加量达 60%, 焦炭的冷态强度提高, 热态强度下降不明显; 当 FC2 中 MC 的添加量为 40% 时, 可获得性能更优的焦炭。

鉴于配用高硫炼焦煤对配合煤成本降低的影响

较大, 如何更高效地利用高硫煤, 使其硫分更多地向煤气中迁移, 得到业界关注。Cao 等<sup>[90]</sup>针对高硫煤 (SC) 与高挥发分肥煤 (FC) 和低挥发分瘦煤 (LC) 的共热解, 研究煤中挥发分对硫迁移规律的影响, 发现热解过程中大部分硫转移至焦炭, 且形成的主要含硫化合物为亚砷和噻吩, 几乎未发现硫化物和黄铁矿硫。如图 4 所示, SC 分别配入 LC 和 FC 共热解, 所得焦中硫形态变化趋势相近, 随 SC 配入比例的增加, 噻吩和亚砷的含量减少, 而其他形态的硫变化不明显, 这与配合煤中总硫含量的变化趋势一致。LC 和 FC 的硫含量比 SC 低, 故焦炭中的硫含量下降。尽管 LC 和 FC 的配入比例有所变化, 噻吩仍是主要含硫物质, 表明其难以通过热解脱除。在热解过程中, 由于硫化物和黄铁矿易分解, 两者在焦炭中的含量极少, 在与 FC 共热解后两者含量更低; 而硫酸盐和砷的含量相对稳定, 表明其热稳定性较好。

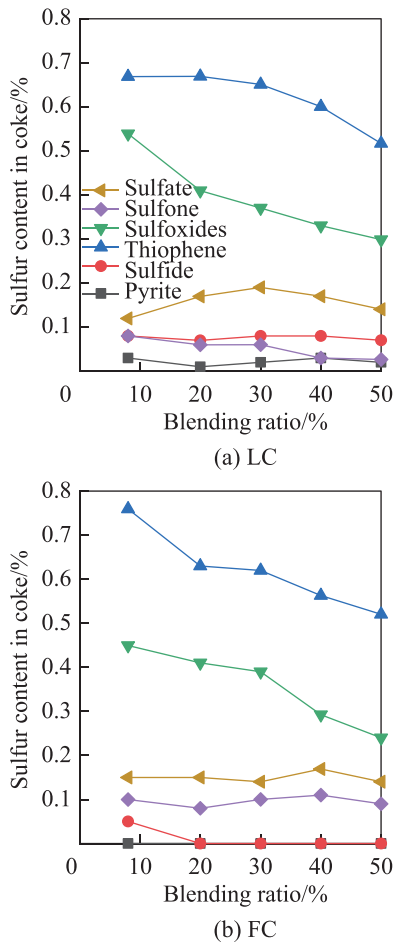


图4 SC分别与LC和FC共热解所得焦中硫的形态分布<sup>[90]</sup>  
Fig.4 Distribution of sulfur forms in coke from co-pyrolysis of SC with LC and FC<sup>[90]</sup>

若2种煤样共热解时没有相互作用,则共热解得到的焦中实测总硫及各形态硫含量( $w_{\text{exp}}$ )应与煤样单独热解得到的焦中总硫及各形态硫含量的加权平均计算值( $w_{\text{cal}}$ )相同。如图5所示,SC分别与LC和FC共热解后,焦中不同形态有机硫实测值与计算值的差值几乎相反,SC与低挥发分的瘦煤LC共热解时,焦炭中噻吩等有机硫含量的实际值大于计算值,并随LC配入比例的增加,实测值与计算值的差值增加,表明挥发分的减少不利于噻吩等有机硫的脱除;SC与高挥发分的肥煤FC共热解时则完全相反,共热解得到的焦中亚砷、噻吩等有机硫含量的实测值低于计算值,并随FC配入比例的增加,实测值与计算值的差值有所增加,表明配合煤挥发分的增加能够促进亚砷、噻吩和砷等有机硫的脱除。这一结果表明,挥发分对促进高硫煤热解脱硫具有重要作用,其通过增强硫的气相转移,减少硫在新生焦炭中的滞留,从而提高脱硫效率。

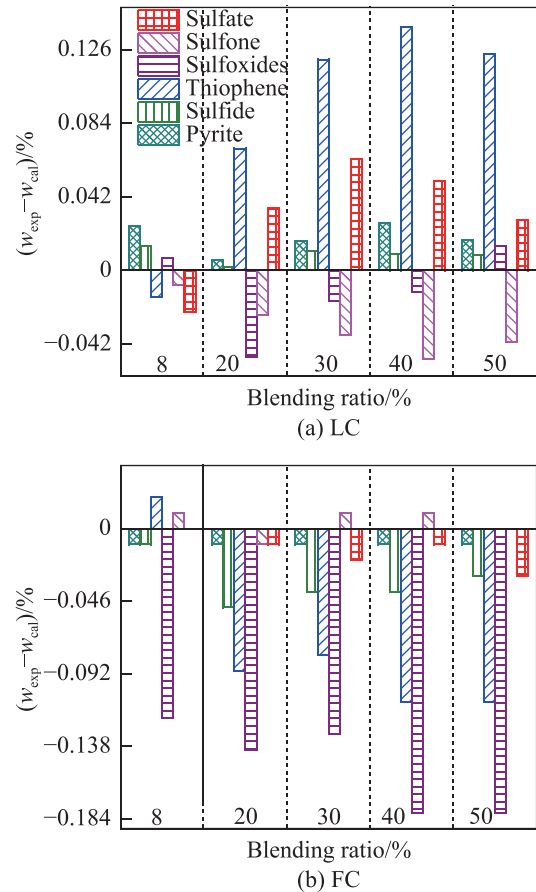


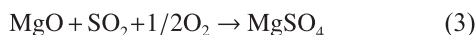
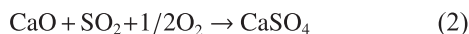
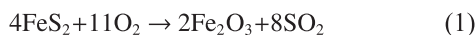
图5 SC分别与LC和FC共热解所得焦中各形态硫含量实测值与计算值的偏差<sup>[90]</sup>

Fig.5 Deviation between the measured and calculated values of content of various sulfur forms in coke from co-pyrolysis of SC with LC and FC<sup>[90]</sup>

Shen等<sup>[91]</sup>针对山西某焦化厂的配煤生产,选取并增配新的高挥发分煤来调节热解过程中硫的转化行为,研究新生焦炭与挥发分之间的相互作用。结果表明:在配合煤中加入高有机硫的肥煤会增加焦炭中的硫含量,在热解过程中脱硫率也有所提高。这是由于高有机硫肥煤在热解过程中释放的挥发分中富含硫自由基,这些自由基能与新生焦炭相互作用,导致滞留在焦炭表面的硫分增加。在配合煤中添加高挥发分煤会影响不同煤种之间的相互作用及硫的转化,高挥发分煤产生的挥发分能够有效抑制含硫自由基与新生焦炭之间的相互作用。进一步研究发现,高挥发分煤中的挥发分释放温度区间与配合煤中硫的释放温度区间更吻合,使得焦炭中的硫含量更低,脱硫效果更好,这种外部挥发分与新生焦炭之间的相互作用主要发生在焦炭外表面。由此可见,在配煤炼焦中采用高挥发分煤可有效提高热解脱硫效率,降低焦炭硫含量,同时不会对焦炭的强度或反应性产生明显的负面影响<sup>[92]</sup>。

### 3.3 配合煤灰分的影响

配合煤灰分对高硫煤脱硫的影响主要体现在两方面:矿物质组分的催化脱硫作用和固硫作用。一方面,矿物质中的酸性组分(如 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)具有催化裂解和催化气化作用,能够促进煤中有机硫的催化裂解,形成气态小分子并脱除;另一方面,矿物质中的碱性组分(如 CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O 等)能够与酸性含硫气体(如 H<sub>2</sub>S 等)反应生成含硫化合物,使硫固定在焦炭中。这两方面作用的强弱主要取决于灰分中矿物质的组成差异及其含量。此外,铁氧化物等矿物质可以催化黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)的氧化反应,使其更容易分解并释放硫;钙基和镁基矿物质在高温下与 SO<sub>2</sub> 反应生成稳定的硫酸盐,实现硫的固定,反应机理如式(1)~(3)。



Zhang 等<sup>[93]</sup>研究煤中矿物质组成对热解脱硫的影响,采用兑镇高硫焦煤(DZ,  $V_{\text{daf}}=27.9\%$ )及其 NMP 热溶物(DZE,  $V_{\text{daf}}=42.4\%$ )分别与神树畔长焰煤(SSP,  $V_{\text{daf}}=39.3\%$ )及其脱灰煤(DASSP,  $V_{\text{daf}}=39.3\%$ )共热解,发现 DZ 与 SSP 共热解所得焦中硫含量的实测值略低于计算值,并随 SSP 配入量的增加焦中硫含量下降趋势更明显,表明存在一定的协同促进硫分解的作用;DZE 则完全相反,其与 SSP 共热解所得焦中硫含量的实测值高于计算值,表明存在抑制硫分解的作用,如图 6(a)所示。这是由于 SSP 的挥发分含量高于 DZ,但小于 DZE 所致,可见煤中挥发分能够一定程度促进硫的分解。但 DZ 与 DASSP 共热解所得焦中硫含量的实测值明显低于计算值,并随 DASSP 配入量的增加,两者差值明显增加,表明协同脱硫作用增强;同样, DZE 与 DASSP 共热解所得焦中硫含量的实测值明显降低,如图 6(b)所示。经分析发现, SSP 灰成分中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 之和的质量分数达到 27.67%,碱性指数(碱性组分之和/酸性组分之和)为 0.92,远高于 DZ 的 8.35% 和 0.11,即 SSP 灰分中的碱性组分具有明显的固硫作用。脱除其灰分后,固硫作用降低,热解时主要表现为挥发分对脱硫的促进作用。这是因为高硫煤热解时进入气相的小分子硫化物主要为酸性气体 H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 等,这些气体容易与碱性组分如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 等反应生成无机硫化物,从而导致气相中硫的固定在焦中。

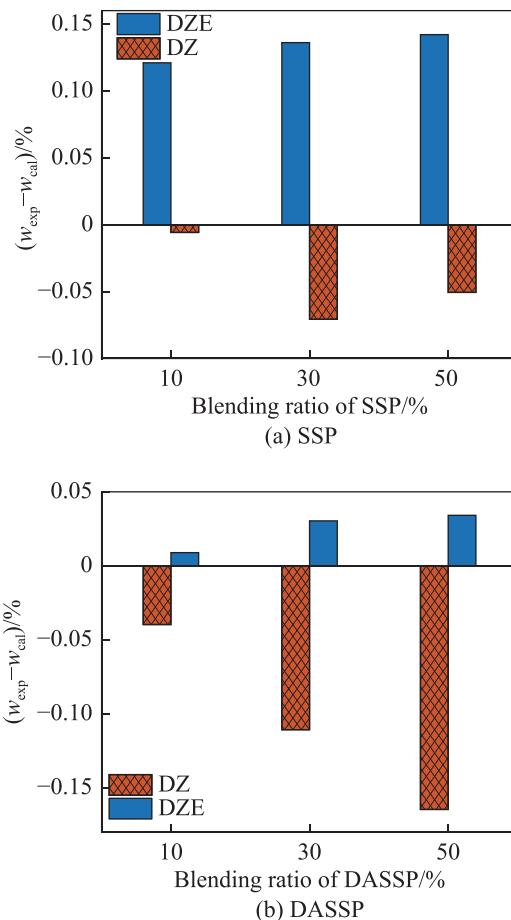


图6 SSP和DASSP分别与DZ和DZE热解所得焦中硫含量实测值与计算值的差值<sup>[93]</sup>

Fig. 6 Deviation between the measured and calculated values of sulfur content in cokes from co-pyrolysis of SSP and DASSP with DZ and DZE<sup>[93]</sup>

Yao 等<sup>[78]</sup>采用机器学习研究高硫煤的热解脱硫时发现,灰分中各类金属氧化物对硫迁移的影响较大,其中 CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等碱性组分的影响更大,而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对难以去除的噻吩硫影响较大,如图 2。Shen 等<sup>[87]</sup>研究表明,配入高挥发分的气煤对焦中硫分的调节具有可行性,但受到配比和矿物质组成和含量的限制,如图 3。这些研究为高硫煤在配煤炼焦中的利用提供了新的思路和方法。

综上,高硫煤在配煤炼焦中的应用研究取得了显著进展。通过调整配煤比例、挥发分和灰分组成,可有效调控焦炭中的硫含量及其形态分布。合理配入高硫煤不仅能够降低生产成本,还能通过挥发分的释放促进硫的脱除,尤其是高挥发分煤的配入可显著提高脱硫效率。此外,灰分中的矿物质组分(CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)对硫的迁移和固定有重要影响,碱性组分能够通过固硫作用减少硫的释放,而脱灰处理则有助于挥发分充分发挥其对硫脱除的促进作用。

这些研究为焦化企业优化配煤方案、合理利用高硫煤资源提供了重要的理论依据和技术支持,同时也为降低焦炭硫含量、提升焦炭质量开辟了新途径。

## 4 结论与展望

随着低硫优质炼焦煤资源的过度消耗,对高硫煤的高效和资源化利用已迫在眉睫,而如何实现硫的有效脱除则是关键。煤的自身性质,特别是其变质程度以及硫的赋存形态与分布直接影响煤转化过程中硫的迁移行为。基于上述对煤中硫形态及其转化行为的综述,当前研究及生产中存在的主要不足及未来研究方向总结如下:

1) 煤中硫的赋存形态和含量差异受成煤时期沉积环境变化的影响,主要分为无机硫和有机硫两大类,无机硫中黄铁矿硫占比较多。有机硫一般分为三类:硫化物、硫醇、噻吩及其衍生物,其稳定性存在很大差异,在热解过程中的转化行为具有明显差异,需结合化学分析、仪器表征及煤的溶剂萃取分级等手段,更精确地识别煤中硫的含量与形态。

2) 物理脱硫如煤炭洗选等技术可以高效脱除煤中硫分、灰分等无用和有害成分,但对有机硫的脱除效果不明显。化学脱硫受环保要求严格和可能对煤的工艺性能产生不利影响,在配煤炼焦中的应用受到一定限制。因此,如何在煤的热解过程中实现高效脱硫,特别是促进硫向气相和液相转移,减少其在固相中的残留,成为当前研究的热点问题。受到硫的赋存形态、煤的变质程度及其矿物质含量和组成等复杂因素的影响,煤的热解脱硫性能差异明显。机器学习以其更高的精度、泛化能力、效率和性能优势,能够准确、快速地预测煤热解过程中硫的迁移特征。通过结合机器学习与先进算法,煤焦化企业可以充分利用已有的高硫煤热解脱硫工业数据,深入挖掘数据中蕴含的规律,从而为高硫煤热解脱硫研究开辟新的方向。

3) 配合煤中选用高挥发分煤可调控硫的转化行为:高挥发分煤热解产生的富氢自由基与含硫自由基结合随挥发分逸出;同时,高挥发分煤中的矿物质(尤其是碱性化合物)也会影响硫的调控效果。为促进更多的硫向气相释放,一方面,需进一步抑制焦炭表面与含硫自由基、碎片或气体的相互作用;另一方面,需对高挥发分煤进行预处理以脱除矿物质,减轻其对硫调控的负面影响。此外,提高传质速率,能够促进热解产生的含硫自由基、碎片随煤气快速进入焦炉炉顶空间,减少其与焦炭表面的二次

反应,进而减少其在焦炭中残留,但相关研究尚未系统开展。在工业焦炉的炭化室内,煤的成层结焦过程显著加剧了多相间的传质行为。因此,为实现高硫炼焦煤在配煤炼焦中的高效利用,亟需深入研究成焦过程中传质效应对硫迁移与调控的作用机制。

### 参考文献:

- [1] 李丽英. 我国炼焦煤中长期供需预测研究[J]. 煤炭工程, 2019, 51(7):150-155.  
LI L Y. Research on forecast of supply and demand of coking coal in medium and long term in China[J]. Coal Engineering, 2019, 51(7):150-155.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 稀缺、特殊煤炭资源的划分与利用: GB/T 26128—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Classification and Utilization of Scarce and Special Coal Resources: GB/T 26128—2010 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [3] SHEN Y F, HU Y F, WANG M J, et al. Speciation and thermal transformation of sulfur forms in high-sulfur coal and its utilization in coal-blending coking process: a review[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 35:70-82.
- [4] 张志峰, 黄鹏程, 祁风华, 等. 宁东煤田红墩子矿区煤中硫分布特征及成因分析[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(9): 21-26.  
ZHANG Z F, HUANG P C, QI F H, et al. Distribution characteristics and genesis analysis of sulfur in Hongdunzi coal mine in Ningdong coalfield[J]. Coal Geology of China, 2023, 35(9):21-26.
- [5] BARUAH M K, GOGOI P C. A new form of sulphur in coal: the discovery of an iron-sulphur coordination compound[J]. Fuel, 1998, 77(9/10):979-985.
- [6] LEE M L, WILLEY C, CASTLE R N, et al. Separation and identification of sulfur heterocycles in coal-derived products[J]. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effects. Battelle Press, 1980, 1:59-73.
- [7] BODZEK D, MARZEC A. Molecular components of coal and coal structure[J]. Fuel, 1981, 60(1):47-51.
- [8] WINANS R E. Changes in organic sulfur compounds in coal macerals during enrichment and identification[J]. Energy Fuels, 1988, 2:214-219.

- [9] 王岩. 基于煤岩和流变特性的炼焦煤成焦机制研究与应用[D]. 北京:煤炭科学研究总院, 2023.  
WANG Y. Research and Application of Coal Coking Mechanism Based on Coal Petrology and Rheological Properties [D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2023.
- [10] 赵巧静. 高有机硫煤抽提物的地球化学研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2014.  
ZHAO Q J. Geochemical Study of Extracts from High Organic Sulfur Coal[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2014.
- [11] WANG M J, JIA T H, WANG J C, et al. Changes of sulfur forms in coal after tetrachloroethylene extraction and their transformations during pyrolysis[J]. Fuel, 2016, 186:726–733.
- [12] 马玲玲, 秦志宏, 张露, 等. 煤有机硫分析中 XPS 分峰拟合方法及参数设置[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 277–283.  
MA L L, QIN Z H, ZHANG L, et al. Peak fitting methods and parameter settings in XPS analysis for organic sulfur in coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(3):277–283.
- [13] LIU F R, LI W, GUO H Q, et al. XPS study on the change of carbon-containing groups and sulfur transformation on coal surface[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(2):81–84.
- [14] LI W W, TANG Y G, ZHAO Q J, et al. Sulfur and nitrogen in the high-sulfur coals of the Late Paleozoic from China[J]. Fuel, 2015, 155:115–121.
- [15] 安冬冬, 谢召祥, 张本强, 等. 煤热解过程中硫元素释放进展研究[J]. 能源与节能, 2021(10):44–46.  
AN D D, XIE Z X, ZHANG B Q, et al. Study on development of sulfur release in process of coal pyrolysis[J]. Energy and Energy Conservation, 2021(10):44–46.
- [16] WIJAYA N, ZHANG L. Generation of ultra-clean fuel from Victorian brown coal-synchrotron XANES study on the evolution of sulphur in victorian brown coal upon hydrothermal upgrading treatment and thermal pyrolysis[J]. Fuel, 2012, 99:217–225.
- [17] 潘雪玲, 程伟, 侯慧. 煤系黄铁矿的矿物学特征研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(11):21–32.  
PAN X L, CHENG W, HOU H. Study on the mineralogical characteristics of coal pyrite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2024(11):21–32.
- [18] CALKINS W H. Investigation of organic sulfur-containing structures in coal by flash pyrolysis experiments[J]. Energy & Fuels, 1987, 1(1):59–64.
- [19] 刘大锰, 杨起, 周春光, 等. 华北晚古生代煤中黄铁矿赋存特征与地质成因研究[J]. 地球化学, 1999, 28(4): 340–350.  
LIU D M, YANG Q, ZHOU C G, et al. Occurrence and geological genesis of pyrites in Late Paleozoic coals in North China[J]. Geochimica, 1999, 28(4):340–350.
- [20] GU Y, YPERMAN J, REGGERS G, et al. Characterisation of volatile organic sulphur compounds release during coal pyrolysis in inert, hydrogen and CO<sub>2</sub> atmosphere[J]. Fuel, 2016, 184:304–313.
- [21] YANG N N, GUO H Q, LIU F R, et al. Effects of atmospheres on sulfur release and its transformation behavior during coal thermolysis[J]. Fuel, 2018, 215:446–453.
- [22] NISHIOKA M. Aromatic sulfur compounds other than condensed thiophenes in fossil fuels: enrichment and identification[J]. Energy & Fuels, 1988, 2(2):214–219.
- [23] 李文, 郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫: I 形态硫的变化[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1):94–98.  
LI W, GUO S C. Desulfurization of coal by supercritical alcohol extraction: I transformation of sulfur forms[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(1): 94–98.
- [24] 唐跃刚, 张会勇, 彭苏萍, 等. 中国煤中有机硫赋存状态、地质成因的研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2002, 21(4):1–4.  
TANG Y G, ZHANG H Y, PENG S P, et al. Study on occurrence mode and geological genesis of organic sulfur in coal in China[J]. Journal of Shandong Inst of Min & Tech, 2002, 21(4):1–4.
- [25] 胡军, 郑宝山, 王滨滨, 等. 中国煤中有机硫的分布及其成因[J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33(5):12–15.  
HU J, ZHENG B S, WANG B B, et al. Distribution and forming cause of organic sulfur in coals of China[J]. Coal Geology & Exploration, 2005, 33(5):12–15.
- [26] SONG Z G, WANG S B. Hydrous pyrolysis of organic sulfur compounds: species and distribution of secondary derivatives[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95:171–179.
- [27] GORBATY M L, GEORGE G N, KELEMEN S R. Chemistry of organically bound sulphur forms during the mild oxidation of coal[J]. Fuel, 1990, 69(8):1065–1067.
- [28] 邵绪新, 任守政, 李军, 等. 细粒煤的浮选法脱硫研究[J].

- 煤炭学报, 1997, 22(2):182-186.
- SHAO X X, REN S Z, LI J, et al. Desulfurization of fine coal by flotation method[J]. Journal of China Coal Society, 1997, 22(2):182-186.
- [29] RATANAKANDILOK S, NGAMPRASERTSITH S, PRASASSARAKICH P. Coal desulfurization with methanol/water and methanol/KOH[J]. Fuel, 2001, 80(13):1937-1942.
- [30] 陈龙, 李新, 谢志忠, 等. 合山煤田高有机硫煤的常量元素及矿物学特征 [J]. 煤炭与化工, 2021, 44(8):62-66.
- CHEN L, LI X, XIE Z Z, et al. Major elements and mineralogy characteristics of high-organic-sulfur coal of Heshan coalfield[J]. Coal and Chemical Industry, 2021, 44(8):62-66.
- [31] 李文, 郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫 II: 碱处理及溶剂组成的影响 [J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1):88-93.
- LI W, GUO S C. Supercritical desulfurization of coal with alcohols II: effect of alkali treatment and solvent composition[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(1):88-93.
- [32] ZHAO Q J, QIN S J, SHEN W C, et al. Significant influence of different sulfur forms on sulfur-containing polycyclic aromatic compound formation in high-sulfur coals[J]. Fuel, 2023, 332:125999.
- [33] CHOU C L. Sulfur in coals: a review of geochemistry and origins[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 100:1-13.
- [34] GUO J, SHEN Y F, WANG M J, et al. Role of gas coal in sulfur regulation from the release behavior and mass transfer condition of volatiles[J]. Fuel, 2022, 317:123460.
- [35] 朱之培, 高晋生. 煤化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- ZHU Z P, GAO J S. Coal Chemistry[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1984.
- [36] ATTAR A. Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: a review[J]. Fuel, 1978, 57(4):201-212.
- [37] CALKINS W H. The chemical forms of sulfur in coal: a review[J]. Fuel, 1994, 73(4):475-484.
- [38] 尹浩, 刘桂建, 刘静静. 煤热解过程中含硫气体的释放特征 [J]. 环境化学, 2012, 31(3):330-334.
- YIN H, LIU G J, LIU J J. Release of sulfur containing gases during coal pyrolysis[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(3):330-334.
- [39] WHITE C M, DOUGLAS L J, PERRY M B, et al. Characterization of extractable organosulfur constituents from Bevier seam coal[J]. Energy & Fuels, 1987, 1(2):222-226.
- [40] CHEN C, TANG Y G, GUO X. Comparison of structural characteristics of high-organic-sulfur and low-organic-sulfur coal of various ranks based on FTIR and Raman spectroscopy[J]. Fuel, 2022, 310:122362.
- [41] 申岩峰, 王美君, HU Yongfeng, 等. 高硫炼焦煤化学结构及硫赋存形态对硫热变迁的影响 [J]. 燃料化学学报, 2020, 48(2):144-153.
- SHEN Y F, WANG M J, HU Y F, et al. Effect of chemical structure and sulfur speciation of high-sulfur coking coals on sulfur transformation during pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(2):144-153.
- [42] 龙宇, 罗顺社, 吕奇奇. 贵州织金县大明矿区龙潭组煤中元素地球化学特征及其沉积环境指示意义 [J]. 贵州地质, 2022, 39(2):108-114.
- LONG Y, LUO S S, LYU Q Q. Element geochemical characteristics and its sedimentary environment indicating significance in coal of Longtan formation in Daming mining area of Zhijin County in Guizhou[J]. Guizhou Geology, 2022, 39(2):108-114.
- [43] 李伟, 诸晓锋, 沈国新, 等. 煤中硫的赋存形态及加热时二氧化硫生成规律研究 [J]. 选煤技术, 2022, 50(3):46-52.
- LI W, ZHU X F, SHEN G X, et al. The occurrence form of sulfur in coal and the law of the generation of sulfur dioxide during heating[J]. Coal Preparation Technology, 2022, 50(3):46-52.
- [44] 高飞云, 李秋科, 李大虎, 等. 五虎山高硫煤硫分分布特性试验研究 [J]. 选煤技术, 2020, 48(4):17-21.
- GAO F Y, LI Q K, LI D H, et al. Experimental study on characteristics of sulfur distribution of high-sulfur coal from Wuhushan Coal Preparation Plant[J]. Coal Preparation Technology, 2020, 48(4):17-21.
- [45] 张颀, 白效言, 胡兆胜. 高硫炼焦煤脱硫技术研究进展及适用性分析 [J]. 煤质技术, 2020, 35(5):1-8,15.
- ZHANG Y, BAI X Y, HU Z S. Research progress and applicability analysis of desulfurization technology for coking coal with high sulfur content[J]. Coal Quality Technology, 2020, 35(5):1-8,15.
- [46] 许宁, 陶秀祥, 谢茂华. 基于 XANES 分析煤炭微波脱硫前后硫形态的变化 [J]. 中国煤炭, 2014, 40(2):82-84,97.
- XU N, TAO X X, XIE M H. Changes of sulfur chemical forms in coal before and after microwave desulfurization

- with XANES[J]. *China Coal*, 2014, 40(2):82–84,97.
- [47] 李梦闪, 黄伟欣, 张臻悦, 等. 煤及其副产物中稀土元素的赋存特征与选矿富集研究进展 [J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2021(6):61–81.
- LI M S, HUANG W X, ZHANG Z Y, et al. A review on occurrence characteristics and beneficiation enrichments of rare earth elements in coal and its by-products[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(6):61–81.
- [48] TANG L F, LONG K Y, CHEN S J, et al. Removal of thiophene sulfur model compound for coal by microwave with peroxyacetic acid[J]. *Fuel*, 2020, 272:117748.
- [49] WANG M J, LIU L J, WANG J C, et al. Sulfur K-edge XANES study of sulfur transformation during pyrolysis of four coals with different ranks[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131:262–269.
- [50] SAHINOGLU E. Cleaning of high pyritic sulfur fine coal via flotation[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(7):1703–1712.
- [51] 陈俊. 煤浮选脱硫降灰工艺的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- CHEN J. Research on the Process of Coal Flotation Desulfurization and Ash Reduction[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [52] ZHAO Q J, QIN S J, ZHAO C L, et al. Origin and geological implications of super high sulfur-containing polycyclic aromatic compounds in high-sulfur coal[J]. *Gondwana Research*, 2021, 96:219–231.
- [53] 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.
- [54] 宋之光, 王茂春, 刘祖发. 典型有机硫化物热演化的加水热解实验研究 [J]. *地球化学*, 2007, 36(3):247–252.
- SONG Z G, WANG M C, LIU Z F. Thermal evolution of typical organic sulfur compounds studied by hydrous pyrolysis[J]. *Geochimica*, 2007, 36(3):247–252.
- [55] 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(8/9/10):1013–1024.
- [56] WANG M J, SHEN Y F, HU Y F, et al. Effect of pre-desulfurization process on the sulfur forms and their transformations during pyrolysis of Yanzhou high sulfur coal[J]. *Fuel*, 2020, 276:118124.
- [57] 侯鹏辉. 重介质选煤过程中重介质密度的控制 [J]. *能源与节能*, 2019, 166(7):23–24.
- HOU P H. Control of density of dense medium in the process of dense medium coal preparation[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2019, 166(7):23–24.
- [58] 冯利. 煤炭洗选工艺及煤质检测探讨 [J]. *冶金管理*, 2019(9):158–159.
- FENG L. Discussion on coal washing process and coal quality testing[J]. *Metallurgical Management*, 2019(9):158–159.
- [59] 张芳芳. 煤炭洗选优化措施浅析 [J]. *能源与节能*, 2021, 185(2):41–42.
- ZHANG F F. Analysis on optimization measures of coal washing[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2021, 185(2):41–42.
- [60] 柳善锋. 煤炭洗选对煤质提升的影响研究 [J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(8):92–94.
- LIU S F. Analysis of the influence of coal washing on coal quality improvement[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(8):92–94.
- [61] 左伟, 骆振福, 吴万昌, 等. 高硫煤的干法分选技术 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 2009(6):17–21.
- ZUO W, LUO Z F, WU W C, et al. Dry separation technology of high sulfur coal[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2009(6):17–21.
- [62] 丁华琼, 熊振涛, 李延锋, 等. 滇东北高硫煤的 TBS 干扰床脱硫试验研究 [J]. *煤炭工程*, 2010, 42(7):86–89.
- DING H Q, XIONG Z T, LI Y F, et al. Study of TBS separating northeast Yunnan's coal to reduce pyrite[J]. *Coal Engineering*, 2010, 42(7):86–89.
- [63] LI Z K, ZHANG Z Z, ZHANG K, et al. Relationship between pyrolytic sulfur migration behavior and structural composition of high-sulfur fat coal[J]. *Fuel*, 2025, 381:133551.
- [64] LIU W, TIAN H X, YAN Y F, et al. Influence of carbonate-inducing bacteria on desulfurization effect of medium and high sulfur coal gangue under spraying and preparation of desulfurized coal gangue mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 441:37446.
- [65] HITTLE L R, SHARKEY A G, HOUALLA M, et al. Determination of sulfur forms on coal surfaces by X ray photoelectron spectroscopy[J]. *Fuel*, 1993, 72(6):771–773.
- [66] ÇELİK P A, AKSOY D Ö, KOCA S, et al. The approach of

- biodesulfurization for clean coal technologies: a review[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(4):2115–2132.
- [67] LIU F W, LEI Y S, SHI J, et al. Effect of microbial nutrients supply on coal bio-desulfurization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384:121324.
- [68] TANG Y G, XUE L P, GOU M M, et al. Study on influencing factors of coal microbial flotation desulfurization[J]. *Fuel*, 2024, 358:130115.
- [69] XU J, LIU X R, SONG C L, et al. Biodesulfurization of high sulfur coal from Shanxi: optimization of the desulfurization parameters of three kinds of bacteria[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020, 42(18):2297–2315.
- [70] GRYGLEWICZ G. Sulfur transformations during pyrolysis of a high sulfur Polish coking coal[J]. *Fuel*, 1995, 74(3): 356–361.
- [71] 张覃, 温汉捷, 程伟, 等. 中高硫煤共伴生元素赋存状态及分选回收研究进展 [J]. *中国矿业大学学报*, 2022, 51(3):491–502,519.
- ZHANG Q, WEN H J, CHENG W, et al. A review on the advances in the occurrence modes and beneficiation of associated elements in medium-high sulfur coals[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(3):491–502,519.
- [72] CHEN H K, LI B Q, ZHANG B J. Decomposition of pyrite and the interaction of pyrite with coal organic matrix in pyrolysis and hydropyrolysis[J]. *Fuel*, 2000, 79(13): 1627–1631.
- [73] CHENG C S, SHEN Y F, GUO J, et al. Structural difference of gas coal separation components and its effect on sulfur transformation during pyrolysis of high sulfur coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(9):1219–1230.
- [74] JIA Y X, BAI Z Q, DAI X, et al. Insight into the spatial distribution of sulfur during pyrolysis of coal with high organic sulfur[J]. *Fuel*, 2023, 334:126656.
- [75] LI W G, SHEN Y F, GUO J, et al. Effects of additives on coke reactivity and sulfur transformation during co-pyrolysis of long flame coal and high-sulfur coking coal[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(50):34967–34976.
- [76] JIA Y X, BAI Z Q, GUO Z X, et al. Effect of chromium on the spatial distribution of sulfur during pyrolysis of coal with high organic sulfur[J]. *Fuel*, 2024, 357:129750.
- [77] 余长有, 钱虎林, 曹先中, 等. 炼焦煤热解转化过程中硫的迁移及分布研究 [J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2022, 39(3):268–273,305.
- YU C Y, QIAN H L, CAO X Z, et al. A study of migration and distribution of sulfur during pyrolysis and conversion of coking coal[J]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2022, 39(3):268–273,305.
- [78] YAO J T, SHUI H F, LI Z K, et al. Machine learning prediction of pyrolytic sulfur migration based on coal compositions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 177:06316.
- [79] 武强, 朱子宗, 焦万谊, 等. 新疆低质炼焦煤改质及高强度冶金焦炭的制备 [J]. *煤炭学报*, 2021, 46(10):3357–3364.
- WU Q, ZHU Z Z, JIAO W Y, et al. Production of high strength metallurgical coke by modification of Xinjiang low quality coking coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(10):3357–3364.
- [80] 常海洲, 王传格, 曾凡桂, 等. 不同还原程度煤显微组分表面结构 XPS 对比分析 [J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(4):389–394.
- CHANG H Z, WANG C G, ZENG F G, et al. XPS comparative analysis of coal macerals with different reducibility[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(4):389–394.
- [81] 刘振学, 宋庆峰, 徐怀浩, 等. 煤的萃取脱硫及煤萃取物中有机含硫化合物的研究进展 [J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2011, 30(3):54–65.
- LIU Z X, SONG Q F, XU H H, et al. Research progress in extractive desulfurization of coal and organic sulfur-bearing compounds in extracts[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2011, 30(3):54–65.
- [82] 燕慧, 邓韶博, 杨伯威, 基于高硫煤不同添加比例的配煤炼焦试验研究 [J]. *煤质技术*, 2023, 38(6):35–42.
- YAN H, DENG S B, YANG B W. Experimental study on coking blending based on different proportions of high-sulfur coal[J]. *Coal Quality Technology*, 2023, 38(6):35–42.
- [83] 玄振法, 郭会良, 赵磊, 高硫煤在炼焦配煤中的应用实践 [J]. *山东冶金*, 2023, 45(6):65–67.
- XUAN Z F, GUO H L, ZHAO L. Application practice of high-sulfur coal in coking blending[J]. *Shandong Metallurgy*, 2023, 45(6):65–67.
- [84] 汪洋, 王龙, 吴成强, 等. 以加拿大焦煤替代澳大利亚焦煤炼焦的研究和实践 [J]. *燃料与化工*, 2022, 53(5): 12–15.

- WANG Y, WANG L, WU C Q, et al. Research and practice of substituting Canadian coking coal for Australian coking coal for cokemaking[J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2022, 53(5):12-15.
- [85] LI W G, SHEN Y F, GUO J, et al. Effect of flotation fractions of long-flame coal on regulation of sulfur and coke reactivity during pyrolysis of high-sulfur coking coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(7): 881-889.
- [86] 许世森, 周必茂, 王肖肖, 等. 高温下煤焦孔结构系数变化规律及其对气化速率影响的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(9):1116-1125.
- XU S S, ZHOU B M, WANG X X, et al. Study on the variation of pore structure parameter of coal char at high temperature and its effect on gasification rate[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(9):1116-1125.
- [87] SHEN Y F, WANG M J, WU Y C, et al. Role of gas coal in directional regulation of sulfur during coal-blending coking of high organic-sulfur coking coal[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3):2757-2764.
- [88] GUO J, WANG M J, BARRIOCANAL C, et al. The effect of mass transfer conditions during plastic stage on sulfur removal from high organic-sulfur coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 167:105654.
- [89] ZHOU R, CUI B B, GUO J, et al. Study on the interaction and coking characteristics of low-sulfur meager coal and medium-high sulfur fat coal during co-carbonization process[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 177:06350.
- [90] CAO X Z, ZHANG K, YAN J C, et al. Sulfur migration during co-pyrolysis of high sulfur coking coal with fat coal and lean coal[J]. *Fuel*, 2024, 365:131338.
- [91] SHEN Y F, WANG M J, HU Y F, et al. Transformation and regulation of sulfur during pyrolysis of coal blend with high organic-sulfur fat coal[J]. *Fuel*, 2019, 249:427-433.
- [92] 刘洋, 王明登, 徐国忠, 等. 炼焦煤热解收缩特性对焦炭成块性能的影响 [J]. *煤炭学报*, 2023, 48(11):4183-4191.
- LIU Y, WANG M D, XU G Z, et al. Influence of lumping properties of coking coal by pyrolysis shrinkage[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(11):4183-4191.
- [93] ZHANG Z Z, LI Z K, YAN H L, et al. Effect of volatile matter and ash composition on the migration of organic sulfur during pyrolysis of high-sulfur coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025 (in revision).

责任编辑: 何莉