

文章编号: 1005—8893 (2002) 03—0015—04

# 石油焦燃烧过程脱硫及其对燃烧性能的影响<sup>\*</sup>

董志鹏, 崔 群, 姚虎卿

(南京工业大学 化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 对石油焦的物性进行测定和分析表明, 石油焦的着火难易程度介于烟煤和无烟煤之间。在石油焦中添加固硫剂, 研究了石油焦燃烧过程中的脱硫效率。当固硫剂与石油焦中硫含量的物质的量比为 3.0 时, 脱硫率可达 80%。在热重分析装置上分别研究了添加固硫剂和不同气化剂对石油焦燃烧性能的影响。固硫剂对石油焦的燃烧具有催化助燃作用。

关键词: 石油焦; 燃烧; 脱硫; 热分析

中图分类号: TE 626.8<sup>+</sup>7

文献标识码: A

石油焦是石油深加工的主要副产物。它具有一些独特的物理化学性能和物理机械性能, 广泛应用于制石墨、冶炼、和化工等行业, 其中, 最主要用途是作为燃料。我国每年生产石油焦 300 万吨以上, 以前我国炼油副产主要为低硫焦 (含硫量  $\leq 2\%$ ), 近年来, 由于我国加大进口中东原油, 其含硫量较高, 中、高硫石油焦产量逐年增加, 这些石油焦一般仅用作燃料, 价格低廉, 同时还因产生  $\text{SO}_2$ , 污染环境。因而, 这样中、高硫石油焦的应用和处理, 已成为石化部门迫切需要解决的问题。

对于中、高硫石油焦的利用, 必须先解决脱硫问题。关于石油焦的脱硫研究, 主要分为 3 个方面: 炉前脱硫、炉中脱硫和炉后脱硫。炉前脱硫, 主要是指用溶剂萃取法, Phillips C. R.、Chao K. S.<sup>[1]</sup> 和 Mahmoud B. H.<sup>[2]</sup> 在这方面做了一些研究。炉中脱硫是指在燃烧的同时加入固硫剂进行脱硫, 它具有脱硫速度快、效率高, 设备费和操作费用省, 热效率高等优点。George Z. M.<sup>[3]</sup> 和 Lukasiewicz S. J. 等<sup>[4]</sup> 对石油焦炉中脱硫进行了研究; 中国矿业大学的傅振英等<sup>[5]</sup>、武汉工业大学的王丹等<sup>[6]</sup> 和浙江大学的郑航等<sup>[7]</sup> 在流化床中, 研究了煤的燃烧脱硫。炉后脱硫, 即烟气脱硫, 这方面工业上已经很成熟。

本文以扬子石化炼油厂副产的石油焦为原料,

采用热重差热联用分析仪 (TG (Thermogravimetry) — DTA (Differential Thermal Analysis) — DTG (Derivative Thermogravimetry)) 对纯烧石油焦的燃烧反应进行了研究; 测定了石油焦的物性数据; 研究了在不同气化剂下的燃烧反应。通过添加固硫剂与石油焦混烧, 测定灰渣的硫含量, 探讨在燃烧制气同时脱硫的方法, 实验研究了固硫剂的添加量及其对燃烧反应的影响。为石油焦气化、燃烧利用提供基础研究。

## 1 实 验

### 1.1 主要原料、试剂及仪器

本实验原料石油焦由扬子石化公司炼油厂提供。固硫剂 1、2 及分析所用药品盐酸、硝酸银、氨水和氯化钡皆为分析纯试剂, 标准溶液按常规方法配制。

实验所需主要仪器如下: 马弗炉 (通风良好, 能升温至  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); 气体钢瓶; 国产 WCT—1 差热天平; 配有气氛控制、温度控制、测量和数据处理系统; 德国 NETZSCH 公司生产的 STA 409PC TG—DSC (Differential Scanning Calorimetry) 联用分析仪; 常规分析用玻璃仪器。

\* 收稿日期: 2002—08—31

作者简介: 董志鹏 (1975—), 男, 江苏丰县人, 硕士研究生。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 石油焦的脱硫实验

将固硫剂与石油焦按适当比例混合均匀。取一定量放入马弗炉中,在 850~900℃燃烧 3 h。分析其残渣含硫量,以确定其脱硫效率。筛选固硫剂及其最优添加量。

### 1.2.2 石油焦燃烧性能实验

采用差热天平,通过改变气氛,由 TG、DTA、DTG 分析研究不同气氛对石油焦燃烧反应的影响。对添加不同比例固硫剂的石油焦进行热分析,研究固硫剂对石油焦燃烧性能的影响。

## 1.3 分析方法

石油焦的挥发分、灰分、总水分、固定碳的含量采用 GB 212—2001 方法进行测定;石油焦中硫含量采用 GB214—1996 方法分析;石油焦的灰熔点用 TG—DSC 联用仪进行测定。对石油焦和固硫剂燃烧后残渣含硫量,采用 GB 5484—85 方法分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石油焦的物性

经测定,扬子石化所提供石油焦的主要含量及物性数据见表 1。为便于比较,将典型烟煤及无烟煤的物性数据<sup>[8]</sup>也列于表 1。石油焦的 DSC 谱图见图 1。

表 1 石油焦、典型烟煤和无烟煤的主要成分(质量分数,%)

	石油焦	烟煤	无烟煤
固定碳	89.73	42.6~63.2	71.8
挥发分	9.73	28.9~45.5	8.8
灰分	0.37	6.9~9.5	18.1
S	2.11	0.4~0.7	0.9
H <sub>2</sub> O	5.60	1.0~2.7	1.4
灰熔点/℃	1 060.3		

从图 1 可以观察到在 1 060.3℃时,石油焦的 DSC 曲线有一明显吸热峰,此点即为石油焦的灰熔点。从表 1 可以看出,石油焦含碳量远高于烟煤和无烟煤,说明其热值较高,这也是石油焦很大一部分作为燃料利用的原因。石油焦的挥发分介于烟煤和无烟煤之间,说明其点火易于无烟煤而难于烟煤,一般会发生点火延迟现象。石油焦的灰分很少,大大低于烟煤和无烟煤,因而用固定床燃烧可

以不考虑连续出灰。但石油焦的硫含量比煤的硫含量高很多,因此脱硫是石油焦燃烧所要解决的主要问题。

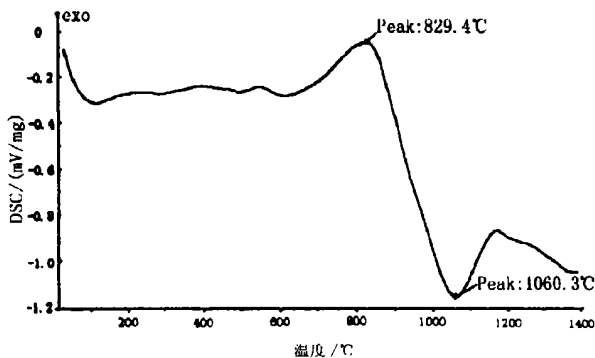


图 1 石油焦的 DSC 曲线

### 2.2 石油焦的脱硫

由于石油焦中的灰分含量低,可考虑掺加固硫剂在燃烧中脱硫,固硫剂与灰渣一起排出。因此,本文实验研究了两种不同固硫剂与不同添加量情况下的脱硫率,其结果见下表 2。

表 2 添加固硫剂的石油焦燃烧脱硫率 %

固硫剂配比	1.0:1	1.5:1	2.0:1	2.5:1	3.0:1	3.5:1
固硫剂 1	27.76	51.40	60.33	67.01	69.35	71.40
固硫剂 2	46.92	54.56	65.94	71.22	80.24	77.25

说明:固硫剂配比为固硫剂与石油焦中硫含量的物质的量比。

从表 2 可以看出,固硫剂 2 比固硫剂 1 具有更好的脱硫效果。当固硫剂 2 配比达到 3.0 时,脱硫率可达到近 80%,进入气体中的硫相当于原石油焦量的 0.4%~0.5%,低于无烟煤,相当于优质的烟煤,因此,可大大减少后续工段脱硫的负担,减少投资。当固硫剂配比超过 3.0 时,脱硫效果提高不明显,再增大固硫剂的量,出渣量要增大。当固硫比为 3.0 时,燃烧后的灰渣量约为 13%,仍小于无烟煤的灰渣量,这说明在燃烧的同时添加固硫剂是可行的。

### 2.3 石油焦燃烧性能

为研究石油焦燃烧气化的反应条件,本文考察了在 O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 混合气、空气气氛中纯烧石油焦的燃烧性能情况,其 TG、DTA 及 DTG 曲线见图 2~图 4。

从图 2 可以看出,在纯 O<sub>2</sub> 气氛中,石油焦的燃烧反应快速,其燃烧反应主要发生在 400~600℃之间,其 TG 线下降速度最快,其次是在混合气氛中,在空气中其燃烧速度最慢,这主要是因

为气氛中的氧含量不同所致。从图 3 和图 4 比较可以看出，O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 混合气氛下，其 DTA 峰端温度（585℃）和 DTG 峰端温度（594℃）都比纯 O<sub>2</sub> 情况下高，有一延迟现象，这主要是因为混合气体中 O<sub>2</sub> 分压低所致，在空气气氛中（DTA 峰端温度为 579℃和 DTG 峰端温度 583℃）也有同样的现象；空气气氛下 O<sub>2</sub> 分压低于混合气体，而其 DTA 峰端温度和 DTG 峰端温度皆高于混合气体，这主要是因为低温段石油焦燃烧主要产物为 CO<sub>2</sub>，混合气氛中 CO<sub>2</sub> 分压高的原因。

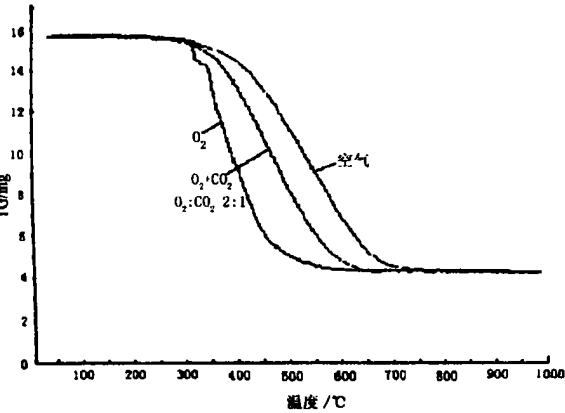


图 2 不同气氛下的石油焦燃烧 TG 曲线

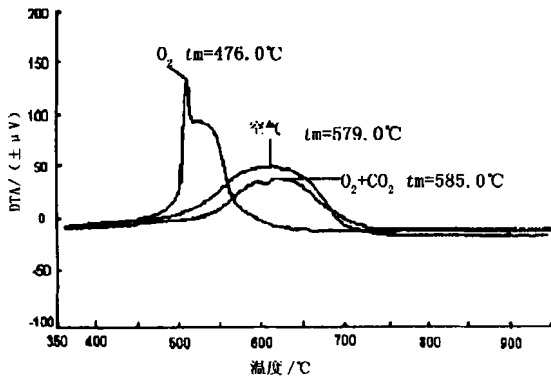


图 3 不同气氛下的石油焦燃烧 DTA 曲线

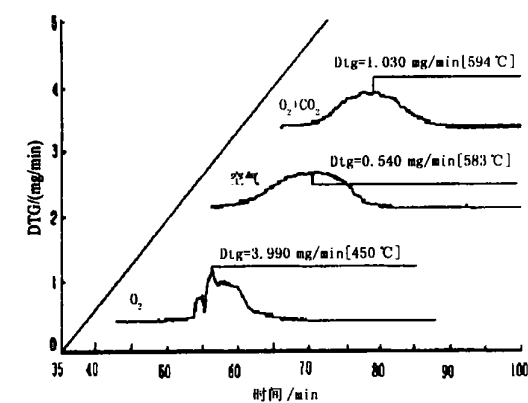


图 4 不同气氛下的石油焦燃烧 DTG 曲线

2. 4 添加固硫剂对石油焦燃烧性能的影响

图 5 为不同固硫剂配比下石油焦在空气气氛中燃烧的 TG 曲线。从图 5 和图 2 相比较可以看出，其 TG 曲线皆分为两段，TG 线的第二段平台温度区间为 630 ~ 720℃之间。可以判断硫的氧化反应主要在此温度区间发生，并且和固硫剂结合，因此重量就不再减少，所以 TG 曲线呈一平台。

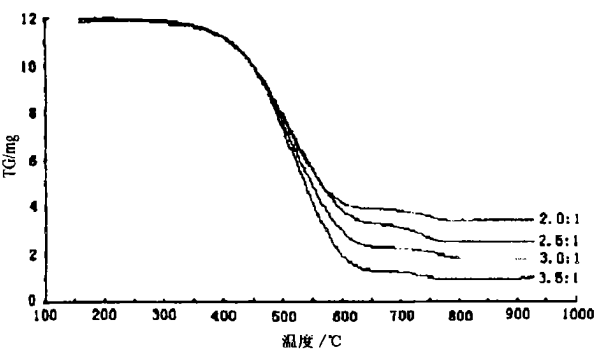


图 5 不同固硫剂配比下的石油焦燃烧 TG 曲线

不同固硫剂配比下的 DTA 峰端温度和 DTG 峰端温度见表 3。从表 3 可以看出，不同固硫剂配比下的 DTA 峰端温度和 DTG 峰端温度相差不大，皆在 530 ~ 560℃之间。但低于单纯燃烧石油焦的 DTA 峰端温度和 DTG 峰端温度。这说明，添加固硫剂后，石油焦的最大燃烧速率的温度降低，更易于燃烧，这是由于低温燃烧时，石油焦的燃烧反应为扩散控制，掺加固硫剂后可以减小外扩散的影响，对石油焦的燃烧反应起一定的催化助燃作用。

表 3 在空气气氛中不同固硫剂配比条件下的 DTA 峰端温度和 DTG 峰端温度

固硫剂配比	0.0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
DTA 峰端温度/℃	579	539	542	535	537	551	532
DTG 峰端温度/℃	583	555	553	549	549	554	562

4 结 论

- (1) 石油焦的点火易于无烟煤而难于烟煤；石油焦的灰分很少，用煤炉燃烧可以不考虑连续出灰；石油焦气化所要解决的主要问题是脱硫。
- (2) 添加固硫剂在燃烧气化的同时脱硫是一个可行的方案。在本文实验条件下，选出了一种效果较好的固硫剂。当固硫剂与石油焦中硫的物质的量比达到 3.0 时，其脱硫效果可达 80%。
- (3) 固硫剂不仅可以起到脱硫的作用，而且使燃烧反应更易于进行，对石油焦的燃烧起一定的催化助燃作用。

## 参考文献:

- [1] Phillip C R, Chao K S. Desulfurization of Athabasca Petroleum Coke by (a) Chemical Oxidation and (b) Solvent Extraction [J]. Fuel, 1977, 56 (2): 70—72.
- [2] Mahmoud B H, Ayad S, Ezz S Y. Desulfurization of Petroleum Coke [J]. Fuel, 1968, 47 (6): 455—462.
- [3] George Z M, Schneider L G, Tollefson E L. Desulfurization of a Fluid Coke Similar to the Athabasca Oil Sands Coke [J]. Fuel, 1978, 57 (8): 497—501.
- [4] Lukasiewicz S J, Johnson G C. Desulfurization of Petroleum Coke [J]. Ind Eng Chem, 1960, 52: 675—677.
- [5] 傅振英, 田树义, 沙兴中, 等. 流化床煤气化的炉内脱硫 [J]. 中国矿业大学学报, 1995, 24 (3): 109—115.
- [6] 王丹, 李利, 周立秋. 高硫煤的燃烧脱硫法 [J]. 武汉工业大学学报, 1994, 16 (3): 104—108.
- [7] 郑航, 翁善勇, 张学宏. 工业型煤燃烧脱硫的试验研究 [J]. 洁净煤技术, 1998, 4 (3): 44—47.
- [8] Smoot L D, Pratt D T. 粉煤燃烧与气化 [M]. 傅维标, 卫景彬, 译. 北京: 清华大学出版社, 1983. 176—177.

## Desulfuration During Combustion Process of Petroleum Coke and its Influence on Combustion Property

DONG Zhi—peng, CUI qun, YAO Hu—qing

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The physical property test and analysis for petroleum coke showed that the difficulty of petroleum coke's kindling is between those of soft coal and blind coal. The desulfuration agent was added in petroleum coke and burnt together, the desulfuration efficiency was studied. When the mole ratio of desulfuration agent to sulfur in petroleum coke arrived at three, the proportion of desulfuration reached more than 80 percent. The influence of desulfuration agent and different gasification agent on petroleum coke combustion was studied with thermal analysis apparatus. The desulfuration agent could catalytically facilitate combustion of petroleum coke.

**Key words:** petroleum coke; combustion; desulfuration; thermal analysis