

酸性条件下电解脱硫对煤质的影响

李 丽¹, 苏长虎², 胡秉双³, 张鸿波²

(1. 伊春鹿鸣矿业有限公司, 黑龙江 伊春 152500;

2. 黑龙江科技大学 矿业工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027; 3. 鸡西亚泰选煤有限公司, 黑龙江 鸡西 158110)

摘要:为研究 HCl 电解质体系中电化学脱硫对煤质的影响, 利用扫描电镜(SEM)、X 射线荧光光谱(XRF)、X-射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)等分析方法对原煤和脱硫后煤样进行成分分析, 研究煤中矿物化学成分、矿物元素含量、黄铁矿分布形态、煤表面官能团变化等。结果表明, 在电解质为 HCl, 电流密度 0.044 A/cm², 煤浆质量浓度 0.02 g/mL, 电解质浓度 0.75 mol/L, 煤粒度小于 0.5 mm 的条件下, 电化学脱硫法可有效脱除煤中硫, 全硫脱除率为 76.32%, 其中有机硫、无机硫脱除率分别为 62.32% 和 82.80%, 基本实现无机硫和有机硫的同步脱除; 煤中灰分较脱硫前降低了 9.38%, 精煤发热量增加了 0.70 MJ/kg, 表明电化学脱硫法基本不破坏煤的原有结构, 有助于改善煤质。

关键词: 电解脱硫; 煤质; 电化学; 脱硫率

中图分类号: TD94

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)03-0014-04

Influence of electrolytic desulfurization on coal properties under acidic condition

LI Li¹, SU Changhu², HU Bingshuang³, ZHANG Hongbo²

(1. Yichun Luming Mining Co., Ltd., Yichun 152500, China; 2. Collage of Mineral Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150027, China; 3. Jixi Yata Coal Preparation Co., Ltd., Jixi 158110, China)

Abstract: In order to study the influence of electrolytic desulfurization on coal properties under HCl electrolyte condition, taking raw coal and coal samples after desulfurization as research objects, the changes of minerals composition, element content, pyrite distribution, surface oxygen groups were analyzed by SEM, XRF, XRD, FT-IR. The results showed that, when the concentration of electrolyte HCl was 0.75 mol/L, the current density was 0.044 A/cm², the coal slurry mass concentration was 0.02 g/mL, the coal particle size was below 0.5 mm, the electrochemical desulfurization method basically realized inorganic and organic sulfur simultaneous removal. The removal rate of total sulfur, organic sulfur and inorganic sulfur could reach 76.32%, 62.32% and 82.80%. The ash of clean coal decreased by 9.38%, and the calorific value of clean coal increased by 0.70 MJ/kg, so the electrochemical desulfurization method improved the coal properties without destroying original coal structure.

Key words: electrolytic desulfurization; coal properties; electrochemistry; desulfurization efficiency

0 引 言

煤炭脱硫方法有物理法、化学法、生物法、超声波脱硫法等^[1-3]。但传统脱硫方法脱硫效率低, 试验条件苛刻, 对煤的结构与性质破坏严重, 无法达到

工业要求^[4]。而煤的电化学脱硫方法是一种温和燃前脱硫方法, 在常温、常压下操作, 工艺简单, 操作灵活, 能量效率高, 同时联产大量高纯 H₂, 脱硫成本较低, 开发前景广阔^[5]。刘旭光等^[6]考察了孝义煤在不同电解体系中的脱硫率, 发现 NaOH 和 H₂SO₄

收稿日期: 2014-12-11; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.03.004

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(211049); 黑龙江省教育厅科研项目(12541z 010); 黑龙江省博士后科研启动基金资助项目(LBH-Q13142); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金资助项目(RFQXJ085)

作者简介: 李 丽(1983—), 女, 黑龙江巴彦人, 助理工程师, 硕士, 从事选矿技术管理工作。E-mail: 123226206@qq.com

引用格式: 李 丽, 苏长虎, 胡秉双, 等. 酸性条件下电解脱硫对煤质的影响[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(3): 14-17.

LI Li, SU Changhu, HU Bingshuang, et al. Influence of electrolytic desulfurization on coal properties under acidic condition[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 14-17.

均是较好的脱硫体系, Cl^- 对电解脱硫有明显的促进作用。罗道成等^[7-8]研究了酸性和碱性电解体系下煤中有机硫的电化学脱硫规律, 讨论了电解电流、煤浆浓度、 NaBr/NaOH 浓度等对煤中有机硫脱硫率的影响。李登新等^[9-10]在酸性电解条件下进行不同煤质的脱硫试验, 结果表明, 南桐煤全硫脱硫率 72.85%, 北宿煤 63.25%。王知彩等^[11-12]、崔平等^[13]在酸性和碱性有隔膜体系中研究了山家林精煤的电化学脱硫规律, 讨论了电解电流、煤浆浓度、电解时间等对煤中有机硫脱硫率的影响。虽然煤的电化学研究取得了一定成果, 但有关电化学脱硫对高硫煤煤质影响的研究还较少, 鉴于此, 笔者以山西高硫煤为原料, 利用扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射

(XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF)、红外光谱 (FT-IR) 测试分析手段, 研究酸性条件下电化学催化氧化法对煤的净化程度及对处理后煤质的影响, 以期提高煤炭脱硫率, 实现高硫煤中有机硫与无机硫的同步脱除。

1 试验部分

1.1 试验煤样

试验煤样取自山西某高硫矿, 以 HCl 作为电化学反应的电解质。原煤工业分析和硫分分析见表 1。由表 1 可知, 原煤灰分高达 45.01%, 为高灰煤; 发热量为 26.90 MJ/kg, 为高热值煤。原煤硫分高达 4.01%, 为高硫煤, 硫主要以硫酸盐硫形式存在。

表 1 原煤工业分析和硫分分析

工业分析/%			硫分分析/%				$Q_{\text{gr,d}}/$ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	$w(\text{S}_{\text{t,d}})$	$w(\text{S}_{\text{p,d}})$	$w(\text{S}_{\text{s,d}})$	$w(\text{S}_{\text{o,d}})$	
1.296	45.01	14.67	4.01	2.79	0.52	0.69	26.90

注: $\text{S}_{\text{t,d}}$ 、 $\text{S}_{\text{p,d}}$ 、 $\text{S}_{\text{s,d}}$ 、 $\text{S}_{\text{o,d}}$ 分别代表全硫、硫酸盐硫、黄铁矿硫、有机硫。

1.2 试验仪器

自制无隔膜电解槽, 高精度 RXN-3003A 直流稳压电源, 电动搅拌器、SX-410 马弗炉、RJM-28-10A 茂福式加热用电阻炉、耶拿分析仪器股份有限公司生产的 ZA2000 微机智能定硫仪、英国 Camscan 公司生产的 MX2600 扫描电镜, 德国公司生产的 Bruker S4 Explorer 型 X 射线荧光光谱仪, 德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X-射线衍射仪、美国 Nicolet 公司 MB104 傅立叶红外光谱仪。

1.3 试验方法

1) 煤的电化学脱硫试验。利用自制无隔膜电解槽进行电化学脱硫反应, 准确称取一定量煤样置于电解槽中, 加入水和一定量的电解质溶液, 用电动搅拌器搅拌成均匀水煤浆; 电解完毕后以去离子水反复冲洗电极至中性, 并将煤浆过滤、洗涤, 所得脱硫后的样品真空干燥并冷却至室温, 进行化学成分和矿物组成测定。

2) 样品分析检测。对脱硫前后煤样进行 SEM、XRD、XRF 和 FT-IR 分析, 分别研究脱硫前后煤样表面黄铁矿的分布形态、含量变化, S 元素含量变化和有机硫模型化合物的表面官能团变化。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

以 HCl 为电解质, 在适宜的电解脱硫条件下 (电流密度 $0.044 \text{ A}/\text{cm}^2$, 煤浆质量浓度 $0.02 \text{ g}/\text{mL}$, 电解质浓度 $0.75 \text{ mol}/\text{L}$, 煤粒度小于 0.5 mm) 进行电化学处理 4 h, 利用 SEM 观察煤表面黄铁矿和 SiO_2 分布形态变化, 脱硫前后煤样 SEM 分析如图 1 所示。

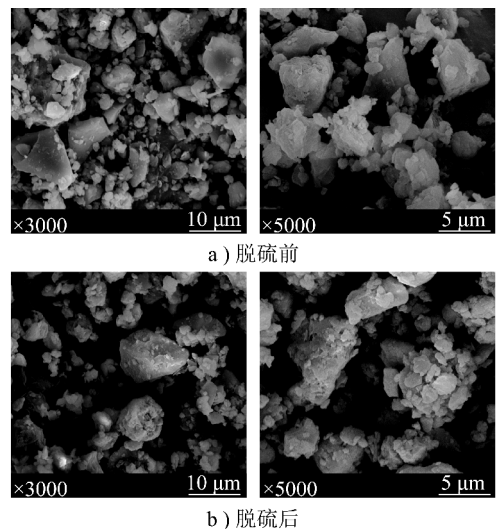


图 1 脱硫前后煤样 SEM 分析

由图 1a 可知,煤中黄铁矿大多以分散形式存在,黄铁矿多以细颗粒不规则形状存在于煤中^[4]。由图 1b 可知,经脱硫处理后,煤中黄铁矿明显脱除,煤中 S 含量较高的矿粒明显减少,说明经过电化学处理实现了煤炭的脱硫脱灰。

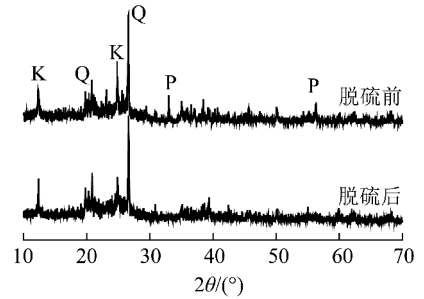
2.2 XRD 分析

为研究电化学处理前后煤中矿物质含量变化,对脱硫前后煤样进行 XRD 分析,具体如图 2 所示。由图 2 可知,脱硫后煤中黄铁矿特征峰明显减弱,高岭土也有一定量减少,石英变化不明显。

2.3 XRF 分析

对脱硫前后煤样进行 XRF 分析,检测脱硫前后煤中的化学成分和矿物组成,具体见表 2。

由表 2 可知,原煤的化学成分组成主要有 Si (10.41%)、Al (5.84%)、Fe (4.69%)、S (2.83%)、Ca (2.25%) 等。经电解除硫后,黄铁矿组成成分 S



Q—石英 K—高岭土 P—黄铁矿

图 2 脱硫前后煤样的 XRD 分析

含量降低,说明电解起到脱硫作用。Si、Ca 含量降低表明电解除硫对成灰矿物有一定的脱除作用。脱硫后煤中金属化合物 Fe、Al、Mn、Zn、Mg、Na、K 含量降低是由于电解质 HCl 与金属化合物反应生成溶解于水的氯化物导致的,同时 Cl⁻ 起到了一定的催化作用^[6]。

表 2 脱硫前后煤样的 XRF 分析

项目	煤样化学组成(质量分数)/%													
	Si	Al	Fe	S	Ca	Sr	Zr	K	Ti	Mn	Zn	Mg	Na	P
脱硫前	10.41	5.84	4.69	2.83	2.25	0.10	0.01	0.57	0.39	0.08	0.02	0.11	0.13	0.02
脱硫后	8.31	4.55	1.26	0.67	0.08	0.03	0.03	0.48	0.36	0	0	0.04	0.04	0

2.4 FT-IR 分析

为研究电化学处理前后煤中官能团变化,对脱硫前后煤样进行红外光谱分析,如图 3 所示。

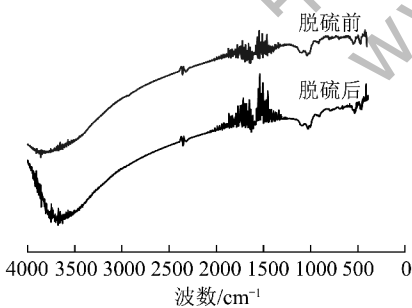


图 3 脱硫前后煤样的 FT-IR 分析

由图 3 可知,电解后,煤中大于 3600 ~ 3800 cm⁻¹ 的吸收峰明显加强,这是由于电解氧化生成的羟基与羧基产生的。1700 ~ 1600 cm⁻¹ 处 C=O 和—COOH 处的吸收峰减少,1450 ~ 1380 cm⁻¹ 脂肪族部分 (AMs) 的吸收峰增加^[5],说明在电化学过程中大量羰基和羧基基团被转化成羟基基团和 AMs^[5]。

470 ~ 550 cm⁻¹ 处吸收峰减少,说明芳香双硫醚氧化了煤中有机硫和 FeS₂。2930 ~ 2860 cm⁻¹ 处吸

收峰为环烷烃和脂肪烃 CH₃ 的伸缩振动,该处吸收峰强度基本无变化,脱硫后煤样 1700 cm⁻¹ 处没有出现羰基的特征吸收峰,说明环烷烃和脂肪烃未被氧化成羰基,表明煤质结构没有发生变化^[14-17]。1040 ~ 910 cm⁻¹ 吸收峰减少,说明电解氧化后煤样灰分有所减少。

2.5 精煤元素及成分分析

脱硫前后煤样元素分析见表 3。由表 3 可知,脱硫后煤中 N、C、H 变化不大,S 含量大幅降低,说明电解处理有脱硫作用。

表 3 脱硫前后煤样元素分析

项目	元素分析/%			
	w(N _{daf})	w(C _{daf})	w(H _{daf})	w(S _{daf})
脱硫前	0.83	42.38	2.25	3.75
脱硫后	0.76	42.10	2.24	0.89

脱硫前后煤样的成分分析见表 4。由表 4 可知,电化学催化氧化后煤中硫含量显著减少,全硫脱除率达到 76.31%,无机硫脱除率为 82.80%,有机硫脱除率为 62.32%。表明电化学反应可以有效脱除煤中硫

分。电解脱硫后煤中灰分较脱硫前降低了 9.38%,这是由于在电解脱硫的同时,煤中其他矿物质也被脱除,从降低了灰分,进一步验证了 XRD 分析结果。脱

硫后煤的发热量增加了 0.70 MJ/kg,原因可能是煤中部分有机硫化物和无机矿物的脱除,提高了精煤中碳含量,说明电解脱硫有助于改善煤质。

表 4 脱硫前后煤样成分分析

项目	质量/g	全硫/%	$w(\text{FeS}_2)/\%$	$w(\text{SO}_4^{2-})/\%$	有机硫/%	灰分/%	发热量/(MJ·kg ⁻¹)
脱硫前	5.00	4.01	2.79	0.52	0.69	45.10	26.90
脱硫后	4.70	0.95	0.57	0.10	0.26	35.72	27.60

3 结 论

1)在电解质为 HCl,电流密度 0.044 A/cm²,煤浆质量浓度 0.02 g/mL,电解质浓度 0.75 mol/L,煤粒度小于 0.5 mm 的条件下,电解可降低煤中硫分,全硫脱除率为 76.31%,其中有机硫脱除率为 62.32%,无机硫脱除率为 82.80%,表明电解脱硫实现了有机硫和无机硫同步脱除。煤中灰分较脱硫前降低了 9.38%,表明电解脱硫脱除了煤中大量矿物质。精煤发热量较反应前增加了 0.70 MJ/kg,表明电解脱硫能够改善煤质。

2)结合脱硫反应前后的 SEM、XRF、XRD、FT-IR 分析可知,电化学脱硫法脱除了煤中有机硫、无机硫及大量矿物成分,基本不破坏煤的原有结构,操作条件比较温和,有望发展成为一种经济有效的煤炭脱硫技术。电化学脱硫方法还处于实验室研究阶段,处理量较小,有待深入研究。

参考文献:

[1] 李成峰,任建勋,杜美利.煤脱硫技术研究进展[J].煤炭技术,2004,23(3):83-85.

[2] 焦东伟,胡廷学,金会心,等.高硫煤脱硫技术及展望[J].能源与环境,2010(4):55-58.

[3] 孙丽梅,单忠健.国内外煤炭燃前脱硫工艺的研究进展[J].洁净煤技术,2005,11(1):55-58.

[4] 张东民,解庆林,张 萍,等.煤炭脱硫的研究现状[J].广西轻工业,2007(5):84-85,111.

[5] 郎中敏,张永强,吴刚强,等.煤脱硫技术研究进展[J].内蒙古石油化工,2012(1):103-104.

[6] 刘旭光,李 静,攻志坚,等.孝义煤电化学脱硫研究[J].燃料化学学报,1997,25(3):233-237.

[7] 罗道成,易平贵,刘俊峰,等.酸性体系 H₂O-NaBr 混合溶剂中煤的电化学脱硫研究[J].煤化工,2002(8):12-14.

[8] 罗道成,刘俊峰.碱性体系中煤中有机硫的电化学脱除研究[J].煤化工,2005(3):29-31.

[9] 李登新,高晋生,岳光溪,等.煤中黄铁矿的电化学脱硫及动力学研究[J].煤炭转化,2002,26(2):64-67.

[10] 李登新,高晋生,孟繁玲.煤的电化学脱硫机理研究[J].煤化

工,2002(4):17-20.

[11] 王知彩,崔 平,涂晓霞.煤的电化学脱硫研究(I):酸性有隔膜电解体系[J].矿业安全与环保,2002,29(4):1-3.

[12] 王知彩,崔 平,王忠义.煤的电化学脱硫研究(II):酸性有隔膜电解体系[J].矿业安全与环保,2002,29(5):1-3.

[13] 崔 平,王知彩,周国平.煤的电化学脱硫研究(III):碱性有隔膜电解体系[J].矿业安全与环保,2002,29(6):1-3.

[14] Zhao Wei, Xu Wenjuan, Zhong Shiteng, et al. Desulfurization of coal by an electrochemical-reduction flotation technique[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, 18(4):571-574.

[15] Zhao Wei, Zhu Hong, Zhang Yu. The rmdynamic analysis of desulfurization of fine coal by electrochemical redaction flotation[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2003, 13(2):166-169.

[16] 赵 炜,朱 红,朱 英.溴化钠水溶液体系中煤的电化学脱硫[J].燃料化学学报,2003,31(4):376-380.

[17] 张鸿波,李 丽,王志杰.高硫煤电解催化氧化对煤质的影响[J].矿产综合利用,2012(4):51-54.

(上接第 13 页)

[5] GB/T 13580.5—1992,大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定离子色谱法[S].

[6] 郭丹丹,杜 鹏,张 航,等.浅析艾士卡法测定煤中全硫的影响因素[J].化学推进剂与高分子材料,2011,9(6):96-98.

[7] 张津铭,武增礼.艾氏卡法测定全硫各影响因素的深入研究[J].煤质技术,2014(2):48-50.

[8] 王秋湘,王忠民.艾氏卡法测定煤中全硫的操作规范研究[J].洁净煤技术,2013,19(5):41-45.

[9] 牟世芬,刘克纳,侯小平.离子色谱新进展[J].环境化学,1992,11(1):71-80.

[10] HJ/T 84—2001,水质无机阴离子的测定离子色谱法[S].

[11] 张 宁.无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、Br⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的离子色谱分析[J].环境研究与监测,1990(4):6-9.

[12] 张 宁.离子色谱法同时测定环境样品中多种阴离子[J].分析化学,1993,21(5):619.

[13] GB/T 13580.5—1992,水质无机阴离子的测定离子色谱法[S].

[14] HJ/T 168—2007,环境监测分析方法标准制订技术导则[S].

[15] 许 萍.库仑滴定法测定煤中全硫的研究[J].内蒙古煤炭经济,2014(1):189-190.