

过热蒸汽下煤系黄铁矿磁性强化研究

徐世辉,李延锋,陈文刊,訾涛

(中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221008)

摘要:对西山煤电集团煤样进行热处理实验研究,在高温水蒸气气氛下、热解温度在 400~700 ℃ 之间,利用自制热解装置热解预处理煤样,预处理后的煤样用自制 PM-C30 型圆筒磁滤器磁选脱硫研究,主要研究热解温度对煤粉磁选脱硫效果的影响。发现提高热解温度对磁选脱硫效果有利,在 500 ℃ 时脱硫效果最好,此时的脱硫率为 56.86%,与原煤脱硫率相比提高了 40.49%;对于西山煤来说,热解-磁选脱硫技术能够有效脱除无机硫,但是对有机硫脱除效果不佳。

关键词:热解预处理;磁选;脱硫率

中图分类号:TQ530.2;TD94

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)06-0045-04

煤炭在中国能源结构中占主导地位,且在短期内不会改变^[1],近年来由于燃煤引起的大气污染问题日益受到各国的关注。中国煤炭利用的主要方式是煤炭燃烧发电,全国 90% 的 SO₂ 排放来自于燃煤^[2],SO_x 是导致酸雨的最主要污染物,由燃煤排放 SO₂ 而引发的环境问题愈来愈严重。因此,开发煤炭脱硫新技术是十分紧迫和必要的。

磁选脱硫技术是一种新型的煤炭燃前物理脱硫技术,具有工艺简单、能耗低、经济环保等优点,一直受到国内外专家学者的关注。磁选分离是基于入选物料磁性差异进行分选的技术,磁性差异越大,分离效果越好。虽然煤基体与煤系黄铁矿之间磁性质不同,但两者磁化率的差值并不明显,实际分选效果不理想^[3]。因此,煤系黄铁矿的磁性强化技术是实现煤粉高效磁选脱硫的关键技术。1932 年,Frantz 首次提出了用磁选的方法脱除煤中的黄铁矿,但由于黄铁矿表面的磁性太弱,实验并没有取得成功;Ergun 等^[4] 计算得出只要将 1% 左右的黄铁矿转化为磁黄铁矿,即可较大程度提高其磁化率。所以煤经热解预处理能使煤中黄铁矿转变为磁黄铁矿,进而脱除硫分。因此,在选前对煤中硫

化矿物进行磁性强化是十分必要的。

笔者在前人研究的基础上,进一步探讨和初步研究了热解温度对磁选脱硫效果的影响,确定热解预处理的最佳反应温度,进而达到最佳的磁选脱硫效果,并对此温度下煤中硫的形态及硫化矿物组成进行分析,为实现热解预处理磁选高效脱硫进行基础性实验研究。

1 试验方法与过程

1.1 实验步骤

实验基于黄铁矿的热解理论的研究^[5] 以及煤系黄铁矿在高温条件下加热特征的研究^[6],实验步骤为:以西山煤电集团高硫煤为实验煤样,经破碎筛分处理至 -0.25 mm,进行热解预处理,将热解预处理后的半焦进行磁选实验,测定原煤、预处理半焦及磁选后精煤样、尾煤样的硫含量,依据 GB/T 215—2003 分析试样中硫的形态。高硫煤热解、磁选试验流程如图 1 所示。

1.2 主要仪器及设备

实验中用到的主要仪器有:自制热解装置,SW-2000 型微机定硫仪,自制 PM-C30 型圆筒磁滤器。

收稿日期:2010-09-21

作者简介:徐世辉(1987—),男,河南信阳人,中国矿业大学 2009 级在读研究生,研究方向为矿物加工工程。E-mail:xsh0124@163.com

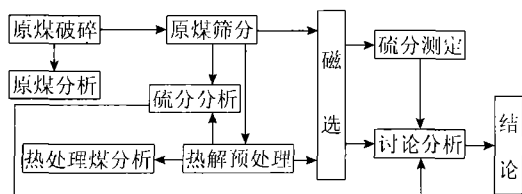


图1 高硫煤热解磁选试验流程

1.3 实验过程

1.3.1 热解实验

自制煤热解装置如图2所示。装置可进行各种气氛(高温水蒸气、氧化性、还原性和惰性^[7])下的煤热解实验,热解温度一般在1000℃以下,处理量在200g左右。热解反应在管式炉6内进行,管式炉5不但能作为高温水蒸气的发生器,也可对载气进行预热,压力表及背压阀可控制管内气体压力,质量流量计控制气体流量,焦油收集器可收集热解过程中产生的焦油,冷阱可对热解过程中产生的气体进行冷却。

称取200g左右的煤样置于管式炉内进行热解,热解温度在400~700℃(每隔50℃为一温度级)之间,高温水蒸气流量为0.1L/min左右,快速升温至所需热解温度级后,保温30min,再自然冷却至室温,取出生成的半焦并称重,将半焦研磨至-0.25mm,并计算其热解产率。

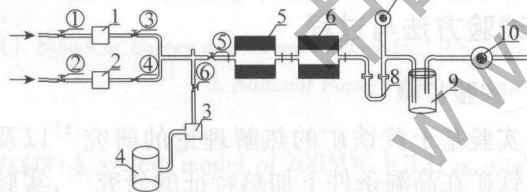


图2 自制煤热解装置

- 1,2—质量流量计;3—计量泵;4—水桶;
5,6—管式炉;7—压力表;8—冷阱;9—焦油收集器;
10—背压阀;①~⑥—阀门

1.3.2 磁选实验

利用实验室自制的PM-C30型磁滤器进行磁选实验,磁滤器的内径为30mm,在高梯度磁场空间内填充有高导磁率的不锈钢丝网作为聚磁介质,中心轴磁场强度大约为1.3T。将0.25mm粒度煤样以及预处理的半焦试样均匀倒入磁滤器中进行磁选,入料量约为20g,经过磁选处理后分别收集精煤和尾煤试样,称其重量并计算其磁选产率。

利用SW-2000型微机定硫仪(其精密度为0.001%)测定试样中的全硫含量,依据GB/T 215—2003测定试样中硫的含量,并通过一系列计算得出磁选脱硫率以及试样中硫的形态。

2 实验结果与讨论

西山煤在不同的热解温度下所得到的硫含量见表1。

表1 不同热解温度下西山煤硫含量及磁选精煤产率

温度/℃	全硫/%	精煤硫分/%	尾煤硫分/%	精煤产率/%
25	3.68	3.57	4.37	86.21
400	3.39	3.14	4.32	78.88
450	3.03	2.66	3.63	62.03
500	2.82	2.28	3.44	53.36
550	2.91	2.43	3.73	63.15
600	2.77	2.35	3.69	68.72
650	2.68	2.44	3.27	71.15
700	2.75	2.61	3.05	68.14

由表1可以看出,在高温水蒸气气氛下,随着温度的升高,煤样中的硫分含量有降低的趋势。热解温度在400~500℃之间的硫含量明显降低,在500℃之后,随着热解温度的升高,硫含量变化不大。

根据Chen等^[8]在对煤热解过程中向气相转移的硫的来源进行分析,当热解温度在300~400℃时,一般来源于脂肪族含硫化合物,而当热解温度处于高温峰(550℃)时,则来源于黄铁矿。而当热解温度在500~700℃时,热解后半焦中的硫含量变化不大,可以说明在此温度段煤中硫已经稳定,不再向气相转移。此时,半焦中的硫以难分解的噻吩硫形式存在,且含量比较高,因为噻吩硫在700℃之前是难以分解的^[7]。因此,对于表1可以做出解释:在400~500℃之间的硫含量明显降低,其原因就是煤中黄铁矿发生剧烈的分解反应并生成强磁性的硫化矿物。随着温度升高,煤中硫由固相向气相转移,煤中部分硫以气态形式逸出,从而使煤中硫含量有降低的趋势。

为了进一步明确原煤及半焦中硫的形态,以及随着热解温度的变化,形态硫的变化趋势,依据GB/T 215—2003分别测定西山原煤及400~500℃之间半焦中硫的形态,实验结果见表2。

表2 不同热解温度下西山煤形态硫的分析

温度/℃	全硫/%	黄铁矿硫/%	硫酸盐硫/%	有机硫/%
25	3.68	1.85	0.27	1.56
400	3.39	1.55	0.26	1.58
450	3.03	1.37	0.23	1.43
500	2.82	1.08	0.25	1.49

由表2可以看出,400~500℃之间,黄铁矿硫含量有明显降低的趋势,而硫酸盐硫和有机硫变化不大。西山原煤黄铁矿硫质量分数为1.85%,硫酸盐硫质量分数为0.27%,有机硫质量分数为1.56%;而在500℃时黄铁矿硫质量分数为1.08%,硫酸盐硫质量分数为0.25%,有机硫质量分数为1.49%。这说明,西山煤在500℃这个温度级之前在热解过程中向气相转移的硫的来源主要为黄铁矿硫,可以证明有机硫存在形式比较稳定。

对于西山煤来说,热解温度应控制在500℃以下,进一步升高温度已无意义。

评价热解预处理对磁选脱硫的效果,磁选脱硫率是非常重要的,脱硫率越高,磁选脱硫效果就越好。对于在不同温度点下的热解预处理,要从不同温度点中找出一个磁选脱硫效果最好的最佳温度点。将在不同温度下热解的半焦进行磁选实验,其实验结果见表3。由表3可以看出,西山煤经过热解磁选后,脱硫率有很显著的提高,在400~500℃之间,脱硫率有很快上升的趋势,在500℃处磁选脱

硫率达到最大值,此时的磁选脱硫率为56.86%,与未热解煤样的磁选脱硫率16.37%相比提高了40.49%,而在500~700℃之间磁选脱硫效果又有了明显的降低。

表3 不同热解温度下西山煤磁选脱硫率

温度/℃	全硫/%	精煤硫分/%	精煤产率/%	脱硫率/%
25	3.68	3.57	86.21	16.37
400	3.39	3.14	78.88	26.94
450	3.03	2.66	62.03	45.54
500	2.82	2.28	53.36	56.86
550	2.91	2.43	63.15	47.27
600	2.77	2.35	68.72	41.70
650	2.68	2.44	71.15	35.22
700	2.75	2.61	68.14	35.33

在400~500℃时磁选脱硫率明显提高,是由于煤中黄铁矿转变为磁黄铁矿,黄铁矿的磁性显著增强,通过磁选可以很容易地将其脱除,从而提高了磁选脱硫率。在500~700℃时磁选脱硫率显著下降,主要是由于热解温度的升高,煤中磁黄铁矿将进一步发生分解反应,将强磁性硫化矿物转变为无磁性硫化矿物,从而降低了磁选脱硫效果。

为了进一步验证在400~500℃温度级处磁选脱硫率明显提高的原因,分别对此温度段预处理后半焦以及磁选后的精煤样、尾煤样进行了硫的形态分析,其结果见表4。

表4 不同热解温度下西山煤磁选后黄铁矿硫含量

温度/℃	煤样	黄铁矿硫质量分数/%	温度/℃	煤样	黄铁矿硫质量分数/%
25	原煤	1.85	400	半焦	1.55
	磁选精煤	1.77		磁选精煤	1.04
	磁选尾煤	2.35		磁选尾煤	3.45
450	半焦	1.37	500	半焦	1.08
	磁选精煤	0.56		磁选精煤	0.28
	磁选尾煤	2.69		磁选尾煤	2.00

由表4可以看出:原煤中黄铁矿硫质量分数为1.85%,磁选后精煤中黄铁矿硫质量分数为1.77%,原煤经过磁选黄铁矿硫减少0.08%;500℃半焦中黄铁矿硫质量分数为1.08%,经过磁选精煤中黄铁矿硫质量分数为0.28%,黄铁矿硫减少0.80%。可以看出,磁选脱硫率提高的主要原因是黄铁矿硫的减少,

磁黄铁矿含量越多,越有利于磁选脱除,磁选脱硫率就越高,可以证明热解预处理的温度与最终磁选脱硫率密切相关。在各温度级半焦中,500℃点磁选脱硫率最高,达到56.86%,磁选精煤中黄铁矿质量分数最低,仅为0.28%,说明对于西山煤来说,热解预处理的最佳温度为500℃。

3 结论及建议

3.1 结论

(1) 对于西山煤来说,热解温度在 500 ℃ 左右时,煤样的磁选脱硫率达到最大,进一步升高温度已无意义。500 ℃ 左右是西山煤磁性变化的转折点。

(2) 热解温度与磁选脱硫率密切相关,热解预处理高硫煤,再将处理后煤样进行磁选脱硫,能有效脱除煤中的无机硫。

(3) 西山煤中有机硫成分主要是以噻吩硫形式存在,噻吩硫的存在形式及其稳定特性为实现西山煤的热解预处理磁选高效脱硫造成了一定的困难。

3.2 建议

(1) 实验的热解预处理工作是在高温水蒸气气氛下进行的,建议今后类似实验中可以考虑在不同的气氛环境下进行(惰性、氧化性、还原性气氛等),进而得出最佳热解实验气氛。

(2) 实验没有能够有效脱除煤样中有机硫,建议用热解-磁选脱硫技术探究对有机硫的脱除,从而实现热解预处理磁选高效脱硫。

(3) 磁选实验是利用自制 PM-C30 型圆筒磁滤器进行的,没有使用其他磁选设备进行磁选脱硫,因此,建议在以后的实验过程中用不同的磁选设备磁选脱硫,进而得到最佳的磁选脱硫效果。

(4) 实验对煤样的粒度要求是 0.25 mm,建议以后能在不同粒度级别下进行磁选脱硫实验,在最佳粒度下实现最佳的磁选脱硫效果。

参考文献:

- [1] 胡军,郑宝山. 中国煤中硫的分布特征及成因[J]. 煤炭转化,2005,28(4):126.
- [2] 周强. 煤的热解行为及硫的脱除[D]. 大连:大连理工大学,2004.
- [3] 焦红光,丁连征,陈清如. 细粒煤高梯度磁选脱硫技术的发展与思考[J]. 中国矿业,2007,16(6):79-80.
- [4] Ergun S, Bean E H. Magnetic Separation of Pyrite from Coals[R]. Pittsburgh:US Bureau of Mine; Report of Investigation, No. 7181, 1968.
- [5] 李海燕,张世红. 黄铁矿加热过程中的矿相变化研究[J]. 地球物理学报,2005,48(6):1385-1386.
- [6] 宋志敏,丁建础. 煤系硫铁矿的加热特征及其应用研究[J]. 煤炭学报,2005,30(3):358-360.
- [7] 吴晓丹,胡浩权. 煤在不同气氛下热解脱硫研究进展[J]. 煤炭转化,2002,25(4):6-12.
- [8] Chen Haokan, Li Baoqing, Yang Jili. Study of Desulfurization and its Kinetics in Hydrolysis of Yanzhou Bituminous Coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997,25(2):114-118.

Research on magnetism enhancement of pyrite in coal under overheating steam atmosphere

XU Shi-hui, LI Yan-feng, CHEN Wen-kan, ZI Tao

(Institute of Chemical Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Do heat treatment experiments taking the Xishan Coal and Electricity Group coal as samples, using self-pyrolysis equipment at high temperature steam atmosphere, pyrolysis temperature 400 ~ 700 ℃ thermal decompose pretreatment coal samples, research the magnetic desulfurization of pretreatment coal sample with homemade PM-C30 cylindrical magnetic filter. The results show that increasing the pyrolysis temperature on the magnetic desulfurization can improve desulfurization efficiency especially at 500 ℃, the desulfurization rate is 56.86%, and coal desulfurization rate is improved 40.49% compared with raw coal. For Xishan coal, the thermal solution-magnetic select desulfurization technology can effectively remove inorganic sulfur, but the organic sulfur removal ineffective.

Key words: pyrolysis pretreatment; magnetic separation; desulfurization rate