

高硫煤电化学催化氧化脱硫试验研究

张鸿波,^{1,2} 李丽¹, 李悦¹, 王志杰²

(1. 黑龙江科技学院, 黑龙江 哈尔滨 150027;

2. 山西潞安环保能源开发股份有限公司, 山西 长治 046000)

摘要:以山西石圪节煤样为原料,着重考察了酸性无隔膜体系中煤的电化学脱硫规律。讨论了电解电流,电解时间,电解质浓度,煤浆浓度,煤粉粒度以及催化剂种类等主要因素对煤脱硫率的影响,最终确定了电化学脱硫的较佳工艺条件。通过电化学催化氧化脱硫方法,有效缩短了电解反应时间,提高了脱硫效率,达到了有机硫和无机硫同步脱除的目的。试验结果表明煤中无机硫和有机硫都可获得理想的脱除效果,在有催化剂条件下获得无机硫脱除率为90%,有机硫脱除率为37.5%。硫的总脱除率达80%。

关键词:高硫煤; 脱硫率; 电化学; 催化氧化

中图分类号:TQ536 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)01-0032-04

随着世界范围内石油、天然气资源日渐枯竭,煤炭资源在世界能源结构中的地位日趋突出。高硫煤在燃烧中产生大量的SO₂对环境造成了巨大的压力,这促进了煤炭脱硫技术的发展^[1]。煤的电化学脱硫是一种温和的燃前脱硫方法,该法既克服了物理法只能脱除无机硫、不能脱除有机硫,同时又克服了化学法需在高温、高压、强酸、强碱等苛刻条件下进行的缺点^[2]。电化学脱硫借助电解槽阳极产生的活性氧等氧化剂或高价离子发生的氧化、还原反应,将煤中的黄铁矿中的硫和煤基质中的有机硫转化为水溶性的硫化物,以达到同步脱除有机硫和无机硫的目的。

1 试验研究

1.1 试验样品和试剂

试验所用煤样来自山西石圪节高硫煤矿,主要煤质分析数据见表1。煤样经研磨、筛分制得-200目粒级的煤粉备用。试验所用试剂均为分析纯,试验用水为蒸馏水。

1.2 主要试验设备

主要仪器有高精度RXN-3003A直流稳压电源、鄂式破碎机、振动磨样机、循环水式多用真空泵、

表1 山西石圪节煤样的工业分析和硫分布/%

工业分析			硫分布			
M _{ad}	A _d	V _{ad}	S _t	S _o	S _p	S _s
1.075	35.56	18.75	6.440	1.427	0.088	4.925

(注:S_t、S_o、S_p、S_s分别代表全硫、有机硫、硫酸盐硫、硫铁矿硫; M_{ad}、A_d、V_{ad}分别代表水分、灰分和挥发分)。

ZA2000元素分析仪、马弗炉等。电解槽由底座和外罩两部分组成,以石墨作阳极,不锈钢作阴极,无隔膜。

1.3 试验方法

(1) 电解:准确称取煤样置于电解池中,加入电解质溶液,用恒速充气装置搅拌均匀成水煤浆,接通电源。在一定条件下电解完毕后,以去离子水反复冲洗电极至中性,过滤、洗涤、烘干、称重。

(2) 煤的脱硫指标的计算

$$\text{脱硫率}\% = [(S_a - S_b)/S_a] \times 100\%$$

式中:S_a、S_b分别为电解前后煤样的含硫量。

$$\text{质量回收率}\% = M_2/M_1 \times 100\%$$

式中:M₂代表过滤后煤样的质量,M₁代表原煤样的质量。

2 结果与讨论

收稿日期:2011-05-10

基金项目:教育部科学技术研究重点项目资助(211049);黑龙江自然科学基金项目(E201058);黑龙江省普通高等学校青年骨干教师支持计划项目(1155G48);山西潞安集团博士后基金项目(2009026);山西省青年科技研究基金计划(2010021011)

作者简介:张鸿波(1970-),男,教授,博士、硕士生导师,主要从事洁净煤技术、资源综合利用等研究工作。

2.1 电解体系的选择

不同电解质体系脱硫试验结果见表2。

表2 电解介质对脱硫率的影响

介质	脱硫率/%	质量回收率/%
0.9mol/L KOH	41.72	81.99
1.25mol/L NaOH	41.41	92.368
0.5mol/L NaBr	53.49	91.964
0.33mol/L NaI	52.58	44.014
0.86mol/L NaCl	49.39	86.65
0.21mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	34.64	42.39

表2表明:NaBr 介质中脱硫效果最好,质量回收率也较高,NaI 次之,但是质量回收率相对较低, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中脱硫效果最差。因此后续试验都是在 NaBr 水溶液体系中进行。

2.2 电解条件对脱硫率的影响

煤的电解过程受诸多因素的影响,其中包括电解电流、电解质浓度、电解时间、煤浆浓度、煤粉粒度、电解温度等。温度对脱硫效果的影响不大。因此,在室温条件下试验考察了上述因素的影响。

2.2.1 电解电流强度对脱硫率的影响

电解电流对脱硫率的影响结果见图1。

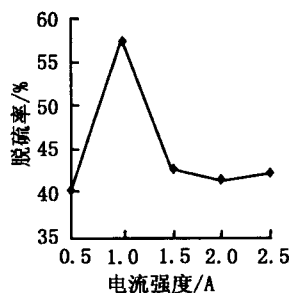


图1 电流强度对脱硫率的影响

图1中煤的脱硫率先随电流的升高而增大,当电流达到1.0A时脱硫率达到最大,之后下降并趋于平稳,因为在电极表面积一定时,电流强度决定电极反应速率。在NaBr电解体系中,电解电流较小时,电极表面电化学反应缓慢。当电流达到1A时,电极反应速率达到最大,脱硫率达到最大。电解电流大于1A时,电极反应不再起决定作用,脱硫率不再随电流的增大而增大而是趋于平稳。本研究选择最佳电解电流强度为1.0A^[5]。

2.2.2 电解时间对脱硫效果的影响

电解时间决定了煤在电极表面的反应程度。电解时间越长,体系中所通过的电量越大,在电极表面

发生反应物质的量越多,故增加电解时间有利于提高脱硫率。电解时间对脱硫率的影响见图2。

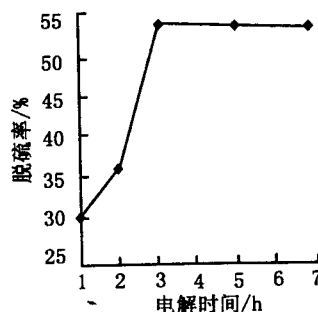


图2 电解时间对脱硫率的影响

图2表明随着时间的增长,体系的电荷转移量逐渐增加,脱硫率呈上升趋势。当电解时间增加到3h后,脱硫率变得较为平稳。其原因是在电解反应初期,煤粒的表面含硫官能团浓度较高,氧化反应较快,脱硫反应主要在表面进行比较容易,脱硫速度较快^[4-5],所以脱硫率随着电解时间的增长而上升。随着电解反应的进一步进行,表面硫逐渐被脱除,脱硫过程逐步进入深度脱硫阶段,反应物电活性基团的不断消耗,逐渐向煤粒内部进行,传质反应速度较缓慢,并主要依靠化学脱硫和溶液中的间接氧化脱除。综合考虑4h的电解时间比较适宜。

2.2.3 电解质浓度对脱硫率的影响

电解质的浓度对电化学脱硫起着至关重要的作用。电解质的作用就是保证电解液良好的导电性能,电解质浓度太低势必影响电极表面的电子得失过程进而影响反应速度。不同电解质浓度对脱硫率的影响见图3。

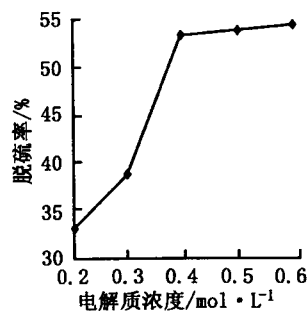


图3 电解质浓度对脱硫率的影响

图3表明,随着电解质浓度的增加脱硫率也随之增加,但电解质达到一定浓度后脱硫率趋于平缓。

这是由于 NaBr 电解质浓度增大, 电解液导电能力增强, 电流密度增大, 阳极反应速度快有利于生成溴气及其他活性自由基等高活性基团, NaBr 直接参与了电极反应生成 Br_2 , Br_2 遇水生成的 BrO^- , Br_2 和 BrO^- 氧化了煤中的硫, 完成了脱硫的过程。NaBr 浓度增加, 生成的 BrO^- 也增加, 故使脱硫率增加, 但 NaBr 浓度增加到一定值时沉积于电极表面的物质使传质速率降低, 生成的活性基团 BrO^- 也达到了极限, 反而不利于煤中硫的分离, 脱硫率基本保持不变^[5]。选择电解质浓度 0.4 mol/L 为宜。

2.2.4 煤浆浓度对脱硫率的影响

保持其他电解条件不变, 改变煤浆浓度将得到不同的脱硫率, 其结果见图 4。

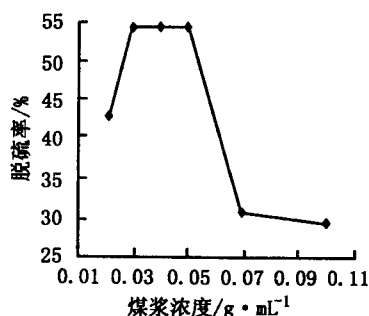


图 4 煤浆浓度对脱硫率的影响

图 4 可以看出, 随着煤浆浓度的增大脱硫率先上升后降低。在煤浆质量浓度较低时, 脱硫过程由电化学及化学过程控制, 脱硫率与煤浆浓度成正比, 故脱硫率较小; 在煤浆质量浓度较适宜时, 电解电流增加, 用于脱硫反应的电流效率也在增加, 使煤样的脱硫率不断增大。但过高的煤浆浓度会破坏体系的均匀性, 增加传质阻力和极化电位, 使其黏度变大, 受体系的供质子能力的限制使脱硫反应达到极限。所以在一定搅拌速度条件下, 煤浆浓度增大, 煤颗粒的扩散速度增大, 黏度变大, 搅拌效率降低, 不利于提高脱硫率。因此最适宜的煤浆浓度 0.03 g/ml。

2.2.5 煤粉粒度对脱硫率的影响

煤粉粒度大小决定了煤与电解液和电极表面的接触面积, 颗粒越细, 其比表面积越大, 越有利于反应的进行, 进而影响脱硫效果。煤粉粒度对脱硫效果的影响见图 5。

由图 5 可知, 煤颗粒越细, 脱硫效果越好。主要原因是: 煤的电化学脱硫主要是以表面脱硫为主, 煤颗粒越细, 有利于分散和传质, 使单位时间内到达电

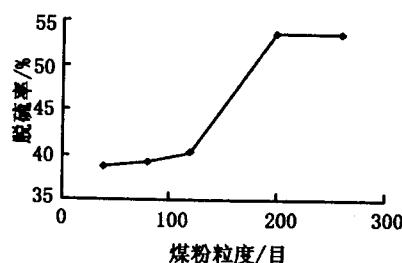


图 5 煤粉粒度对脱硫率的影响

极表面的煤粒量大, 增加了氧化剂离子与煤颗粒表面作用的机会, 提高反应速度, 有利于提高脱硫率^[6]。但粒度越细, 磨矿成本越高, 并且粒度过细不利于后期对煤样的处理。因此最适宜煤粉粒度是 -200 目。

2.3 脱除煤中硫条件的优化

为了更好的优化煤的电化学脱硫工艺, 尝试使用催化剂进行进一步优化, 以达到最大限度的改善煤电化学氧化的钝化现象, 达到提高脱硫率的目的。研究表明, 在酸性体系中加入催化剂 (如 FeCl_3 、 KI 、 MnSO_4) 在常温常压下可大大加速电化学脱硫的速率。原因在于所加入的催化剂是氧化剂或经过电极反应产生活性氧化物, 这些催化剂能在电解条件下发生氧化还原反应, 在阳极被氧化成氧化态离子, 氧化了在溶液中含硫化合物, 同时氧化态离子在阴极又被还原为还原态离子, 电解液和煤中硫之间形成一个氧化还原循环, 从而得到反复利用, 起到电催化的作用。不同系列催化剂对脱硫率的影响见图 6。

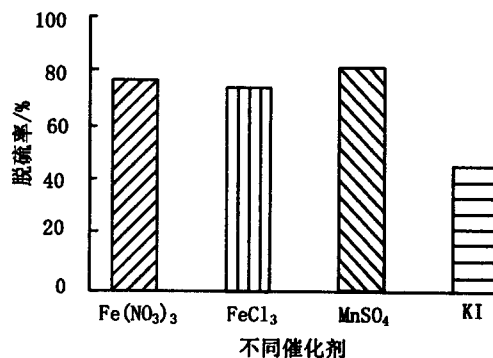


图 6 不同催化剂对脱硫率的影响

从图 6 可以看出, 在电解过程中加入不同的催化剂对煤的脱硫率以及整个电化学处理过程都产生显著的催化作用, MnSO_4 脱硫效果最好, KI 脱硫效果最差, 故本研究选用 MnSO_4 做催化剂。

3 结 论

1. 电化学脱硫法基本上不破坏煤的原有结构,不仅可以脱除无机硫,还可以同时脱除有机硫。

2. 试验得出 NaBr 电解体系中较佳工艺条件为:电流 1.0A,煤浆浓度 0.03g/mL,电解质浓度为 0.4mol/L,煤粉粒度 -200 目以下,电解时间 3h。在催化剂条件下可获得无机硫脱除率为 90%,有机硫脱除率为 37.5%,全硫脱除率为 80% 的较好效果。

3. 电化学脱硫方法还处于实验室阶段,存在成本高、处理量小等缺点。如要在工业上应用还有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 张文军,欧泽深. 高硫煤的合理利用途径探讨[J]. 矿产综合利用,2001(2):31-35.
- [2] 周桂英,张强,曲景奎. 煤炭微生物预处理浮选脱硫降灰的试验研究[J]. 矿产综合利用,2004(5):11-14.
- [3] 易平贵,刘俊峰,陈安国. 水-甲醇混合溶剂中煤的电化学脱硫研究[J]. 煤化工,2000(11):27-29.
- [4] 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(12):15-18.
- [5] 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(8):376-379.
- [6] 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(10):1-3.

Experimental Study on Desulfurization of High-sulfur Coal by Electrochemical Catalysis and Oxidation

ZHANG Hong-bo^{1,2}, LI li¹, LI Yue¹, WANG Zhi-jie²

(1. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang, China;

2. Shanxi Lufan environmental energy Co., Ltd., Changzhi, Shanxi, China)

Abstract: The coal samples in Shikejie in Shanxi were regarded as raw materials, emphasizedly investigating the discipline of electrochemical desulfurization of coal in acid undivided system. Through the discussion of such factors which influence the desulfurization rate as electrolytic current, electrolytic time, electrolyte concentration, coal slurry concentration, coal particle size and the type of catalyst, the optimal technological condition of electrochemical desulfurization was determined. By the way of electrochemical catalytic oxidation, the electrolytic reaction time was shortened, the desulfurization rate was improved and the aim of organic sulfur and inorganic sulfur being removed simultaneously was reached. The results showed that the organic and inorganic sulfur in the coal could be removed satisfactorily, especially on the condition of catalyst, the removal rate of inorganic sulfur can reach 90%, the organic sulfur 37.5% and the total sulfur 80%.

Key words: High-sulfur coal; Desulfurization rate; Electrochemical; Catalysis and oxidation

欢迎订阅 2012 年《矿产综合利用》(双月刊)

《矿产综合利用》杂志是经原国家科委批准,由中国地质科学院矿产综合利用研究所主办的矿业科技刊物,1980 年创刊,国内外公开发行。国内统一刊号为 CN51-1251/TD,国际标准刊号为 ISSN1000-6532。

本刊是 RCCSE 中国核心学术期刊、科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、中国学术期刊评价数据库来源期刊,“万方数据-数字化期刊群”全文上网,被《美国化学文摘》(CA)收录、《中国核心期刊(遴选)数据库》收录。主要报道国内外矿产综合利用科研成果与技术进展,矿产资源分析与地质评价,二次资源的回收利用以及选冶新工艺、新技术、新药剂、新设备等,设有综合评述、科学研究、生产实践、矿业环境及综合信息等栏目。

《矿产综合利用》融科研、技术、生产、管理为一体,内容丰富,实用性强,主要读者对象为从事矿产资源开发和利用的生产企业、科研、设计、管理部门的工程技术人员及大专院校师生等。

征订办法:《矿产综合利用》全年 6 期,每期定价 5.00 元(含邮费),全年 30.00 元。邮汇地址:四川省成都市二环路南三段五号《矿产综合利用》编辑部,邮政编码:610041;银行信汇:中国民生银行永丰支行,账号:2003014400000040,户名:中国地质科学院矿产综合利用研究所,信汇款请写明“订阅期刊款”。

联系电话:028-85592322

E-mail: kczl@chinajournal.net.cn

联系人:董小骥