

高硫煤电化学催化氧化脱硫机理的研究

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: 电化学催化氧化脱硫方法是一种温和的化学脱硫方法, 它比常规的物理和化学脱硫方法更具优势, 对于无机硫(FeS_2)和有机硫都有一定的脱除效果。但其脱硫机理至今还没有完全弄清楚。本文以石坷节高硫煤样为原料, 在酸性体系下, 利用电化学催化氧化方法对煤样进行了处理。并利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF) 等现代测试手段研究煤中矿物成分, 矿物元素含量的变化, 以及电解液组分变化。研究表明, 电化学催化氧化脱硫是借助电解阳极表面产生活性氧等氧化剂或高价离子氧化煤中的硫, 将煤中黄铁矿硫和有机硫化物转化成水溶性的硫化物, 从而达到脱硫的目的。通过试验分析也可得出, 加入的催化剂离子也参与了反应, 加速了脱硫的进程。

关键词: 机理; X 射线衍射; X 荧光光谱分析; 电化学脱硫

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.02.019

中图分类号: TD94 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)02-0071-03

煤炭的脱硫方法有很多种, 有物理法, 化学法和生物法, 但是传统的煤炭脱硫方法均存在这样或那样缺点, 不能达到工业需求^[1]。煤的电化学脱硫是一种温和的净化技术, 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]。为此作者以石坷节煤样为研究对象, 在自行设计的电解装置中进行了高硫煤电化学催化氧化的试验研究, 利用 X 射线衍射 (XRD) 和荧光光谱

(XRF) 分析等主要现代测试手段, 研究煤中矿物成分, 电化学处理前后矿物元素含量的变化以及电解液组分的变化等, 进而揭示了高硫煤电化学催化氧化的脱硫机理。

1 试验部分

1.1 样品的选取

试验所用煤样来自山西某高硫煤矿, 其基本性质见表 1。

表 1 石坷节煤样煤质化验结果

Table 1 Results of quality of Shikejie coal samples

工业分析						硫的分布/%				元素分析/%				粘结指数	煤类
M_{ad}	A_d	V_{daf}	St,d	Pd	$Q_{gr,v,d}$	St,d	Sp	Ss	So	$Cdaf$	$Hdaf$	$Odaf$	$Ndaf$		
/%	/%	/%	/%	/%	/MJ·kg ⁻¹	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%		
1.075	35.56	18.75	6.440	0.033	24.752	6.440	0.088	4.925	1.427	89.52	3.84	1.65	1.49	0	PM

(注: M_{ad} 、 A_d 、 V_{daf} 分别代表水分、灰分、挥发分, 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)

由表 1 可知, 原煤属中高灰、特高硫、低磷煤, 原煤属中热值, 煤类主要为贫煤。

1.2 煤的电化学脱硫试验

将煤粉 (-0.074mm) 分散于电解质溶液 (NaBr 以及催化剂 $MnSO_4$) 中搅拌均匀, 放入电解池中, 在

恒定的电流条件下处理一定时间, 将处理后煤浆过滤, 冲洗至中性, 真空干燥后用于硫的测定。

1.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

由德国 Bruker 公司制造的 D8-Advance 型 X-射线衍射仪, 对煤中黄铁矿进行测试, 研究脱硫前后黄

收稿日期: 2012-02-18; 改回日期: 2012-03-06

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)

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。

铁矿的变化。(测试条件:Cu 靶, $k\alpha_1 = 1.5406$, 连续扫描, 速度 $7.2^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° , 2θ 为 $10 \sim 65^\circ$, 操作电压 40kV , 电流 40mA)。

1.4 X 射线荧光光谱(XRF)分析

用德国公司制造的 Bruker S4 Explorer 型 X 射线荧光光谱仪, 对煤中元素含量进行测试, 研究电化学处理前后煤中 S 元素含量的变化。(测试机条件: 功率: 1kW , 激发电流: $5 \sim 50\text{mA}$, 激发电压: $20 \sim 50\text{kV}$, 2θ 转动范围: $0 \sim 114^\circ$)。

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。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射(XRD)分析

以山西石坷节煤样为原料, 对适宜的电解脱硫条件下(在电解电流为 1.0A , 煤浆浓度 0.03g/mL , 电解质浓度为 0.4 mol/L , 煤粉粒度 -0.074mm), 以 MnSO_4 为催化剂进行电化学处理 4h , 用德国 Bruker 公司制造的 D8-Advance 型 X-射线衍射仪, 对煤中黄铁矿进行测试, 研究脱硫前后黄铁矿的变化。

通过对比电化学处理前后煤的 X 射线衍射图可以得出:

(1) 煤样经电化学催化氧化处理后, 黄铁矿 FeS_2 特征峰几乎完全消失, $\text{Fe}_3\text{FeSi}_4(\text{OH})_5$ 峰明显减弱, 表明煤样经电化学处理后不仅可脱除大部分的无机硫, 而且也脱除了部分的有机硫。

表 2 电化学处理前后煤的元素含量分析/%

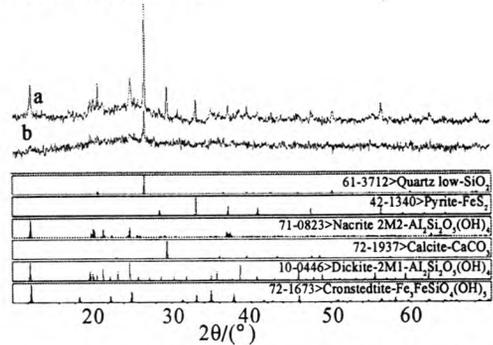
Table 2 The analysis of content of the coal elements before and after electrochemical treatment

	CH_2	Si	Al	Fe	S	Ca	K	Ti	Mg	Cl	Na	Mn	P	Sr	Zr	Zn	Br
处理前	89.1	4.669	3.114	1.065	0.849	0.6664	0.174	0.104	0.066	0.0533	0.046	0.0186	0.01	0.0092	0.0054	0.0044	0.003
处理后	52.8	3.185	2.492	6.241	0.428	0.0842	0.211	0.126	0.012	0.244	0.004	9.088	1.03			0.0016	22.08

由于氢元素的原子序数太小, 该仪器对氢元素的特征 X 谱线检测不到, 因此表中没有列出氢元素的含量。此外 Sr 元素、Zr 元素含量太少, 在电解后的煤样中没有检测到, 这可能是煤粒子或煤中的组分直接在电极上氧化的结果。

从表 2 可以看出, 电化学处理后煤中 Al、S、Ca、Mg、Na 含量均降低了。其中 S 减少的比例最大。S 达到 50.4% , Fe、S 是黄铁矿组成成分, S 含量的降低说明电化学处理后煤中的黄铁矿含量降低了。这与电化学催化氧化反应后煤和黄铁矿的解离有关, 电化学处理能促使煤和黄铁矿的解离。

(2) 煤样经电化学催化氧化处理后其成灰矿物含量也有一定的减少, 高岭石减少的最为明显, 这可能与成灰矿物在煤中的嵌布状态有关。从谱图分析看出, 经过电化学催化氧化处理后成灰矿物明显减少, 由此可以得出, 电化学催化氧化处理对成灰矿物有一定的脱除作用。



(a) 未电化学处理煤的 X 射线衍射曲线;
(b) 电化学处理后煤的 X 射线衍射曲线

图 1 电化学处理前后煤的 X 射线衍射图

Fig. 1 The X-ray diffraction pattern of coal before and after electrochemical treatment

3.2 X 射线荧光光谱(XRF)分析

以山西石坷节煤样为原料, 对适宜的电解脱硫条件下(在电解电流为 1.0A , 煤浆浓度 0.03g/mL , 电解质浓度为 0.4 mol/L , 煤粉粒度 -0.074mm), 以 MnSO_4 为催化剂进行电化学处理 4h , 利用德国公司制造的 Bruker S4 Explorer 型 X 射线荧光光谱仪, 对煤中元素含量进行测试。

3.3 滤液成分的分析

取电解液和滤渣进行 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 的分析。

(1) 未经电解的煤浆溶液, 直接将煤粉加入到电解质溶液中得到。

(2) 经过电解的煤浆(未加入催化剂)溶液: 将煤粉加入到一定数量的电解质溶液中, 电解 4h , 然后过滤得到洗煤滤液和滤饼, 滤饼用蒸馏水洗若干次, 直到滤液呈中性, 将滤饼烘干, 滤液用于分析。

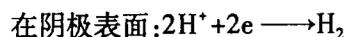
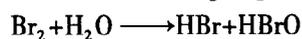
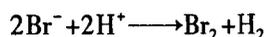
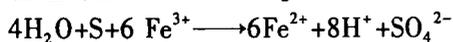
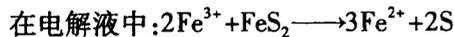
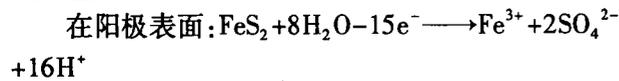
(3) 电解液中加入催化剂的溶液: 将煤粉加入到一定数量的电解质溶液中, 加入一定量的催化剂

MnSO₄, 电解 4h, 然后过滤得到煤滤液和滤饼。对这三种煤浆液进行分析: 通过分析在电解液中未加入催化剂的溶液, 在其溶液中加入铁氰化钾和黄血盐(亚铁氰化钾)发现电解液中含有 Fe³⁺、Fe²⁺, 证明了电解液中存在 Fe³⁺、Fe²⁺, 但用亚硝酰铁氰化钠与电解液作用时, 并没有发现溶液中含有 S²⁻、SO₄²⁻、SO₃²⁻、故 FeS₂ 电解产物是 Fe³⁺、Fe²⁺、SO₄²⁻[3]。

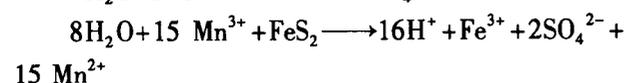
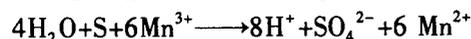
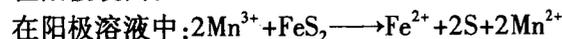
3.4 电化学脱硫机理分析

根据 X—射线衍射(XRD)测得的脱硫前后煤中黄铁矿的变化, X 射线荧光光谱矿物元素含量的分析, 以及电解液成分的分析, 可以得出电化学催化氧化脱硫机理。

在酸性介质中: 电极表面及电解液中发生的脱硫反应为^[4]:



如果在电解液中加入硫酸锰催化剂, 则锰离子也直接参与了黄铁矿发生的反应。反应如下:



4 煤电解脱硫的验证

在不通电的情况下, 保持在较佳反应条件下, 下搅拌 4h 后测得脱硫率为 44.32%。这说明未通电流也能脱除部分的硫。主要是因为 NaBr 和 H₂O 反应生成了 Br₂, Br₂ 遇水生成的 HBr 和 HBrO, 而 Br₂、HBr 和 HBrO 对煤分子中不饱和碳碳键进行加成反应, 从而可以相应地促进煤的脱硫反应进行^[4-5]。但是脱硫过程主要由电化学反应来完成。

5 结 论

通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)等测试手段, 研究煤电解前后矿物成分、矿物元素含量以及电解液组分变化的规律, 可以得出, 电化学催化氧化脱硫机理主要是借助电解阳极表面产生活性氧等氧化剂或高价离子氧化煤中的硫, 将煤中硫化物转化成水溶性的硫化物, 从而达到脱硫的目的。

参考文献:

- [1] 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.
- [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] 王致勇, 连祥珍. 实验无机化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987. 71-72; 123-124.
- [4] 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(8): 17-20.
- [5] 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(2): 12-14.

Mechanism of High-Sulfur Removal from Coal by Electrolytic 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 Luan Development Limited Liability Company of Environmental Energy, Changzhi, Shanxi, China)

Abstract: The method of desulfurization by electrochemically catalytic oxidation is a mild chemical one, which has more advantages than conventional physical and chemical methods. Furthermore, it has some effects on the removal of inorganic sulfur such as FeS₂ or organic sulfur, but its desulfurization mechanism is still not fully understood. This paper used the method of electrochemical oxidation desulfurization to process the coal in acidic system and used XRD, XRF, and other modern testing technology to analyze the mineral composition, changes in content of mineral element and electrolyte component. The research showed that the pyrite sulfur and the organic sulfide were converted into water-soluble sulfur compounds through the electrolysis anode surface producing active oxygen and other oxidants or sulfur in high ions oxidized coal when the method of desulfurization by electrochemically catalytic oxidation was used. The test analysis finds that the added catalyst ions are also involved in the reaction and the process of desulfurization is accelerated.

Key words: Mechanism; X-ray diffraction; X-ray fluorescence spectrum analysis; Electrochemical desulfurization