文章编号:1000-1964(2006)02-0157-05

金属腐蚀电偶法强化煤浮选脱硫的研究

朱 红[1], 夏建华[1], 王芳辉[1], 赵 炜[2], 欧泽琛[2], 王淀佐[3]
(1. 北京交通大学 理学院, 北京 100044; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221008;
3. 北京有色金属研究院, 北京 100088)

摘要: 为拓宽电化学法在煤脱硫中的应用及提高煤的可浮性,研究了金属腐蚀电偶法的各因素对脱硫效果的影响和对高硫煤的浮选脱硫机理. 利用红外光谱和 X 射线衍射对金属腐蚀电偶法处理前后的煤样进行了分析. 结果表明:各因素的影响次序从大到小为反应时间、反应温度、金属用量、pH. 确定了最佳反应条件,反应时间为 30 min,反应温度为 40℃,金属用量为理论用量的 2 倍,pH 为 5. 脱硫率可达到 61.39%;而且还能脱出部分有机硫. 金属腐蚀电偶法脱硫是一种高效、安全、温和的脱硫方法,它能使煤与黄铁矿颗粒表面朝不同的方向改性,提高煤的可浮性,降低黄铁矿的可浮性.

关键词: 煤系黄铁矿; 金属腐蚀电偶法; 脱硫率; 可浮性; 脱硫机理
中图分类号: TQ 028.9+4; X 701.3 **文献标识码**: A

Study of Enhanced Desulfurizing Flotation on Coal Using Metal Corrosion Interaction Method

ZHU Hong[1], XIA Jian-hua[1], WANG Fang-hui[1],
ZHAO Wei[2], OU Ze-shen[2], WANG Dian-zuo[3]
(1. School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China; 3. Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: In order to enlarge application of electrochemical process in coal desulfurization and improve the floatability of coal, effects of metal corrosion interaction on the desulfurization efficiency and the desulfurization mechanism of the flotation for high sulfur coal were studied. The raw coal sample and the treated coal sample with metal corrosion interaction method using infrared spectrum and X ray diffraction were analysed, respectively. The results show that the sequence of factors by effect degree is time, temperature, the dosage of metals, pH, respectirely, and the optimal experimental conditions of 30 min time, 40℃, double dosages in theory, and pH of 5 are achieved. Under the optimal condition, the desulfurization efficiency can be up to 61.39%, and organic sulfur is partially removed. Thus the metal corrosion interaction method is a efficient, safe, and mild coal desulfurization method, and it can not only make the surfaces of coal and pyrite change to opposite modification directions, but also enhance the floatability of coal and decrease that of pyrite.

Key words: coal-pyrite; metal corrosion interaction method; desulfurization efficiency; flotability; mechanism of desulfurization

收稿日期: 2005-07-05
基金项目: 国家自然科学基金项目(50174054)
作者简介: 朱 红(1957-),女,安徽省合肥市人,教授,博士生导师,博士,从事应用电化学、洁净煤技术方面的研究.
E-mail: zhuhol28@263.net **Tel**: 010-51688469(O),010-82161887(H)

我国煤炭资源储量居世界前列，但原煤中高灰、高硫分的难选煤较多，原煤中一半以上的硫是黄铁矿的形式存在的. 黄铁矿硫或以微细颗粒分布在煤中，或以连生形式存在于煤中. 传统的物理分选方法只能脱除部分黄铁矿硫，化学法虽然有较好的脱硫效果，但工艺条件苛刻，系统复杂，操作成本高，煤质易发生变化，影响利用. 为了克服目前物理和化学脱硫法存在的缺陷. 许多研究者[1-9]开发了电化学法来提高煤的浮选脱硫效率，取得了不错的成绩，其特点是：常温、常压条件下操作，条件温和，净化后煤质几乎不变，成本低[10-12]. 而金属腐蚀电偶法是电化学法中比较重要的一种方法. 本研究以山西平朔高硫煤为原料，金属 Zn 为金属腐蚀电极对金属腐蚀电偶法脱硫技术的原理和影响因素进行了研究.

1 材料与实验仪器

1.1 原料与试剂

实验用煤为山西平朔高硫煤，煤样粒径小于 0.125 mm，煤样工业分析与全硫分析见表 1. 每次实验用量为 3 g. 所用试剂均为试剂纯，用水为蒸馏水.

1.2 实验仪器及测试条件

ZCL 自动测硫仪；Nicalet-150 型红外分光光度计(美国)，分辨率为 4 cm^{-1}，背景增益为 2，扫描次数 32，样品增益 200，扫描次数 120，样品池直径 1 cm，样品粒度小于 0.074 mm，样品重约为 5 mg；D/Max 型 X 射线衍射仪，Cu 靶，Ka 辐射，石墨弯晶单色器；狭缝系统：DS(发散狭缝)为 1°，SS(防散射狭缝)为 0.12 mm，RSM(单色器狭缝)为 0.6°；X 射线管电压为 35 kV，X 射线管电流为 30 mA；扫描方式：连续扫描，扫描速度为 3(°)/min，采样间隔为 0.02°.

表 1 煤样的工业分析及硫分布

Table 1 Proximate analysis and Sulfur distribution of coal samples w_B/%

煤样	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	$S_{t,d}$	$S_{p,d}$	$S_{s,d}$	$S_{o,d}$
平朔煤	2.3	24.1	28.5	2.51	1.19	0.02	1.30

1.3 实验方法

将定量的煤与水混合，搅拌均匀，然后加入金属 Zn，控制在一定的温度及 pH 值下，反应一段时间；然后加入浮选药剂，通入 N_2 进行浮选实验. 最后将浮选精煤洗涤、烘干、称重，进行硫、红外光谱和 X 射线衍射分析.

2 结果与讨论

2.1 脱硫效果指标的计算

脱硫率计算公式如下

$$\text{脱硫率} = (100S_y - r_j \times S_j)/100S_y \times 100\%,$$

式中：S_y 为原煤硫分；S_j 为精煤硫分；r_j 为精煤产率.

2.2 影响脱硫因素讨论

为了便于比较，我们对平朔煤进行了常规浮选实验，具体情况如下：原煤粒度小于 0.125 mm，硫分为 2.51%；精煤的硫分为 2.38%，脱硫率仅为 17.5%. 由于原煤中有机硫分含量比较高，而常规浮选只能脱除小部分的黄铁矿硫，不能脱除其中的有机硫，因此造成了有机硫在精煤中的富集，从而导致精煤硫分比较高，因此脱硫率较低.

2.2.1 金属的选择

根据相关资料[13]，我们选取金属 Mg，Al，Zn 作为研究对象，其对比实验结果见表 2. 从表 2 中可以看出，Zn 的脱硫效果最好，因此选择 Zn 作为腐蚀电极.

表 2 各种金属的对比实验及实验结果

Table 2 The compared experiment and desulfurization result

金属种类	金属用量/mg	煤浆质量浓度/(g·L^{-1})	时间/min	脱硫率/%
Mg	48.8	60	30	56.4
Al	36.1	60	30	53.5
Zn	131.2	60	30	62.3

2.2.2 反应时间对脱硫率的影响

图 1 是在其它条件不变，改变反应时间而得出的反应时间与脱硫率的关系曲线图. 由图可知，脱硫率随反应时间的增加先是升高，然后大致趋于平稳，在反应时间为 30 min 时达到最佳. 这是因为反应初期，煤表面含硫基团浓度较高，反应主要发生煤粒表面上，比较容易进行，故脱硫率随着反应时间的延长而提高. 随着反应时间的继续延长，反应逐渐向煤粒内部进行，此时，反应与煤层的生成环境、晶体结构、所含杂质及表面形态等有关，煤颗粒粒径越大、黄铁矿嵌布粒度越细，反应就越难以进行；另外，由于反应时间过长会进入少量的氧气，从而会对黄铁矿和煤颗粒表面产生一定的氧化作用，使得黄铁矿的亲水性和煤颗粒的疏水性减弱，而不利于煤的浮选脱硫. 在二者的综合影响下，脱硫率基本保持不变.

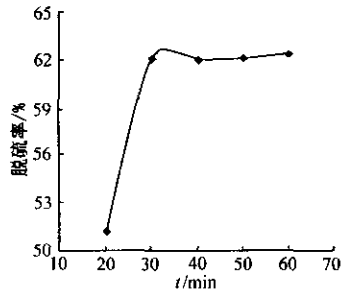


图 1　反应时间对脱硫率的影响

Fig. 1　Effect of time on desulfurization efficiency

2.2.3　反应温度对脱硫率的影响

图 2 是反应温度与脱硫率的关系曲线图. 从图中可以看出，脱硫率随温度的升高先逐渐升高，在 40℃时，脱硫率达到最高；当温度超过 40℃后，脱硫率随温度的升高又逐渐降低. 这是由于在此电化学反应体系中，温度同时影响着该电化学反应的反应速度及电化学体系中物质的传质速度. 当温度较低时，在金属与煤及黄铁矿所组成的微电池体系中，传质过程成为控制步骤，升高温度有利于提高传质速度，从而加快了反应的进行，故脱硫效果也越来越好；当温度高于 40℃时，由于该反应为放热反应，升高温度反而会抑制该反应的进行，故脱硫效果越来越差. 因此，存在一个适宜的温度范围（40℃左右），使得脱硫效果最佳.

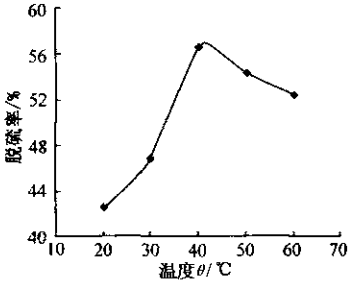


图 2　反应温度对脱硫率的影响

Fig. 2　Effect of temperature on desulfurization efficiency

2.2.4　金属用量对脱硫率的影响

图 3 是金属用量与脱硫率的关系曲线图. 由图可以看出，脱硫率随金属用量的增加先上升然后趋于平稳，在金属用量为 131.2 mg 时（约为理论用量的 2 倍），脱硫率达到最佳值. 这是因为当金属用量较少时，电极反应较弱，反应主要在煤粒表面发生，增加金属用量能增强电极反应，从而使得脱硫率升高；当金属用量过多时，考虑到反应逐渐向煤粒内部进行，传质速度越来越缓慢，使得反应难以进行，故增加金属用量时脱硫率增幅不大. 因此存在一个比较经济的金属用量.

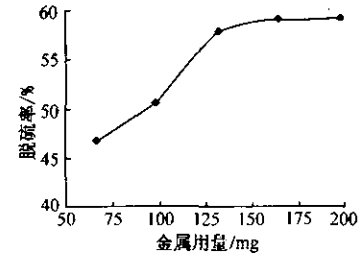


图 3　金属用量对脱硫率的影响

Fig. 3　Effect of dosage of metal on desulfurization efficiency

2.2.5　溶液 pH 值对脱硫率的影响

图 4 是其他条件不变时 pH 值与脱硫率的关系曲线图. 分析此图可知，脱硫率随着 pH 值的增大，先升高到一个峰值后又迅速下降. 这是因为适量 H^+ 的存在可促进阳极的反应，增强对黄铁矿的抑制效果；即在适量的酸度下，矿浆电位较低，黄铁矿的上浮量较少，pH 值太高或太低都不利于煤中硫的脱除.

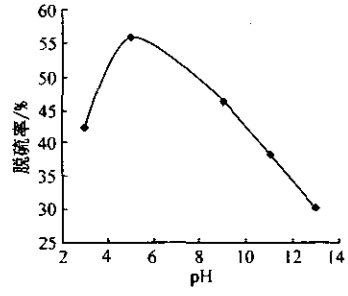


图 4　pH 值对脱硫率的影响

Fig. 4　Effect of pH on desulfurization efficiency

2.2.6　最佳脱硫方案选择

选择金属 Zn 作为金属腐蚀电极，通过改变反应时间、反应温度、金属用量及 pH 值这四个试验条件，设计一组三水平、四因素的正交实验，以确定最佳脱硫条件. 表 3 为正交实验数据，表 4 为正交实验数据处理.

表 3　正交实验及数据结果

Table 3　The orthogonal test and desulfurization results

序号	t/min	θ/℃	金属用量/mg	pH 值	脱硫率/%
A1	20	10	65.6	3	50.28
A2	20	30	98.4	5	51.43
A3	20	40	131.2	9	55.78
A4	30	10	98.4	9	53.67
A5	30	30	131.2	3	58.94
A6	30	40	65.6	5	61.39
A7	40	10	131.2	5	53.18
A8	40	30	65.6	9	52.51
A9	40	40	98.4	3	51.94

表 4 正交实验数据处理结果

Table 4 The data of orthogonal test

影响因素	t/min	θ/℃	金属用量/mg	pH 值
K_1	157.49	157.13	164.18	161.16
K_2	174.00	162.88	157.04	166.00
K_3	157.63	169.11	167.90	161.96
$1/3K_1$	52.50	52.38	54.73	53.72
$1/3K_2$	58.00	54.30	52.35	55.33
$1/3K_3$	52.54	56.37	55.97	53.99
R	5.50	3.99	3.62	1.61

根据极差理论和显著性检验理论，结合表 4 结果可以得出影响因素从大到小的次序为：反应时间、反应温度、金属用量、pH；最佳反应条件为反应时间：30 min，反应温度：40℃，金属用量：131.2 mg，pH＝5；在较优实验条件下，其脱硫率可达 61.39%. 比常规浮选 17.5%的脱硫率，有了很大的提高. 而且从图 1～4 可以看出，常规浮选的脱硫率也远远低于非最优条件下金属腐蚀电偶法处理的脱硫率.

2.3 脱硫机理分析

2.3.1 理论分析

根据金属腐蚀电化学原理，当矿浆中的黄铁矿微粒与某些活泼金属接触后，就形成了许多类似 Daniell 电池的微电池，阳极为活泼金属粉末，逐渐腐蚀，阴极为黄铁矿，这样组成了金属腐蚀电池. 在这里，活泼金属 M 是阳极，它发生氧化反应：

$$M \rightarrow Mn^+ + ne.$$

在黄铁矿表面(阴极)上发生下列反应：

$$S + H^+ + 2e \rightarrow HS^-,$$

$$FeS_2 + H^+ + 2e \rightarrow FeS + HS^-.$$

与此同时，在煤表面(阴极)将发生如下反应：

$$ArC{=}O + ne \rightarrow ArCH_3 + OH^-,$$

或 $$ArC{=}O + ne \rightarrow ArH + CO.$$

$$ArCOOH + ne \rightarrow ArH + CO_2,$$

式中：M 表示金属；Ar 表示煤的芳环结构.

从上述反应可以看出，金属腐蚀电偶法对煤与黄铁矿的改性是截然相反的：煤中 ArC═O，ArCOOH 等亲水性的物质转变成疏水的 $ArCH_3$，ArH，煤表面的疏水性更强；疏水的 FeS_2，S 转变成亲水的 FeS，S_2^-，黄铁矿表面的亲水性大大增强；这样通过浮选就可以实现二者分离.

为了进一步证实以上的机理分析，我们对经金属腐蚀电偶法处理前、后的煤样进行红外光谱分析及 X 射线衍射分析.

2.3.2 煤的红外光谱分析

图 5 为山西平朔煤经金属腐蚀电偶法处理前、后的红外图谱. 从图中曲线可以得出：3 700～3 500 cm^{-1}处的吸收峰主要是醇、酚的－OH 的伸缩振动，对比可知图 5 中的 B，此处峰强度明显减弱，这表明煤的疏水性增强了. 2 999～2 800 cm^{-1}处的吸收峰为 $-CH_2$，$-CH_3$ 的伸缩振动，对比可知 B 中此处峰减弱了；1 700～1 600 cm^{-1}处的吸收峰为＞C═O 的伸缩振动，对比可知图 5 中的 B，此峰强度也降低了；表明＞C═O 已经被还原，但没有转化为 $-CH_2$，$-CH_3$. 图 5 中 B 的 533.14 cm^{-1}处－S－S－峰、466.57cm^{-1}处－SH 峰、420.18 cm^{-1}处 FeS_2 峰的特征峰均有不同程度降低，这表明金属腐蚀电偶法不但能脱除无机硫，还能脱除一部分有机硫.

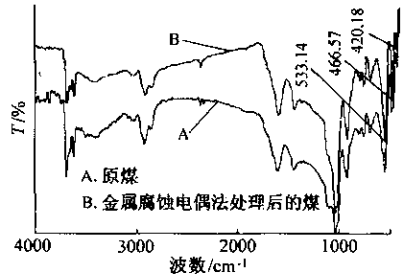


图 5 山西平朔煤金属腐蚀电偶法处理前、后的红外图谱

Fig. 5 IR spectrum of Pingshuo coal in Shanxi before and after treatment by metal corrosion interaction method

2.3.3 X 射线衍射图谱分析

图 6 为山西平朔煤经金属腐蚀电偶法处理前、后的 XRD 图谱. 可以发现在图 6b 中 2.701 和 1.629处仍有黄铁矿的峰存在，但其峰强相对反应前有所减弱，同时，2.98，2.66，2.09 等处 FeS 的典型峰处都有峰出现，这表明黄铁矿被还原成 FeS.

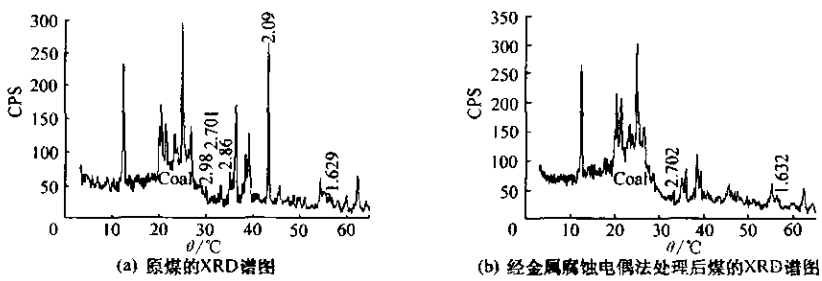


图 6 山西平朔煤金属腐蚀电偶法处理前、后的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD spetrum of Pingshuo coal in Shanxi before and after treatment by metal corrosion interaction method

3 结　论

1）金属腐蚀电偶法能使煤与黄铁矿颗粒表面朝不同的方向改性．提高了煤的可浮性，降低了黄铁矿的可浮性．

2）金属腐蚀电偶法脱硫条件比较温和，在较优实验条件下脱硫率比较高，可达 61.39%．而且还能脱出部分有机硫．

3）金属腐蚀电偶法脱硫的最佳（或最经济）条件是：反应时间为 30 min，反应温度为 40 ℃，金属用量为 131.2 mg，pH 为 5．

参考文献：

[1] 朱　英，朱　红，吕小丽，等．高硫煤电化学调浆浮选脱硫 XRD 谱研究[J]．中国矿业大学学报，2001，30(6)：630-633.
ZHU Yin，ZHU Hong，LU Xiao-li，et al. Study of electrolytic reduction desulfurization of high sulfur coal by XRD[J]. Journal of China University of Mining &.Technology，2001，30(6)：630-633.

[2] 朱　红，李虎林，欧泽琛，等．不同煤阶煤表面改性的 FTIR 谱研究[J]．中国矿业大学学报，2001，30(4)：366-370.
ZHU Hong，LI Hu-lin，OU Zhen-shen，et al. Study on surface modification of different rank coals by using FTIR[J]. Journal of China University of Mining & Technology，2001，30(4)：138-141.

[3] MYCROFT J R，BANCROFT G M，MCINTYRE N S，et al. Detection of sulfur and polysulphides on eletrochemically oxidized pyrite surf-aces by X-ray photoelectron spectroscopy and ram an spectropy[J]. Journal of Electro-analytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry，1999，292(1-2)：139-152.

[4] ZHU X M，LI J，WADSWORTH E. Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation [J]. Colloids and Surdaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，1994，93：201-210.

[5] 李登新，高晋生，孟繁玲．煤的电化学脱硫机理研究[J]．煤化工，2002，101(4)：17-20.
LI Deng-xin，GAO Ji-sheng，MENG Fan-ling. Mechanism of inorganic sulfur removal by electrolysis [J]. Coal Chemical Industry，2002，101(4)：17-20.

[6] ZHU Y，LU X L，ZHU H，et al. Research on factors affecting flotation and desulfurization of coal by electrochemical method [J]. Journal of China University of Mining &. Technology，2001，11(2)：138-141.

[7] 刘冬梅，张敬东，刘加龙．天府煤的电化学脱硫研究[J]．煤炭加工和综合利用，1999(3)：19-21.
LIU Dong-mei，ZHANG Jing-dong，LIU Jia-long. The research on electrochemical desulfuration for tian-fu coal [J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization，1999(3)：19-21.

[8] 朱　红，杨玉芬，赵　炜，等．电解还原法强化高硫煤浮选脱硫机理研究[J]．中国矿业大学学报，2003，32(6)：650-654.
ZHU Hong，YANG Yu-fen，ZHAO Wei，et al. Study of enhancing desulphurization mechanism for high sulfur coal in flotation by electrolytic reduction [J]. Journal of China University of Mining &. Technology，2003，32(6)：650-654.

[9] KELSALL G H，YIN Q，VAGHAN D J，et al. Electrochemical oxidation of pyrite (FeS_2) in a queous electrolytes [J]. Jourual of Electro Analytical Chemistry，1999，471(2)：116-125.

[10] ZHU H，LI H L，OU Z S，et al. Analysis of surface modification on coal pyrite[J]. The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy，2002，(4)：315-318.

[11] 朱　红，施秀屏，欧泽琛，等．电化学调控法抑硫浮选的研究[J]．中国矿业大学学报，1997，26(3)：19-23.
ZHU Hong，SHI Xiu-ping，OU Zhe-shen，et al. Research on pyrite depression in coal flotation by electrochemical control [J]. Journal of China University of Mining &. Technology. 1997，26(3)：19-23.

[12] KONSTANTINE K A. Electrolytic flotation of pyrite [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology，1994，59(3)：223-232.

[13] 朱　红．煤脱硫浮选电化学[M]．徐州：中国矿业大学出版社，1999：21-80.

（责任编辑　骆振福）