

陕北子长煤三种无机抑制剂浮选脱硫降灰研究

赵凯¹, 李振^{1,2}, 于伟¹, 刘莉君¹, 李学振³, 常静¹, 杨超¹, 屈进州¹

1. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054;
2. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021;
3. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司洗选中心, 宁夏 石嘴山 753000

中图分类号: TD943+.14; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0089-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.013

摘要 脱硫降灰是实现中高硫煤清洁利用的关键,而浮选法在细粒煤脱硫中占据了重要的地位。为了提高中高硫煤的浮选脱硫降灰效果,以陕北子长煤为研究对象,利用筛分及浮沉试验考察了原煤的颗粒特性,并对比了三种无毒无机抑制剂氧化钙(CaO)、硫酸铵[(NH₄)₂SO₄]、十水合焦磷酸钠(Na₄P₂O₇·10H₂O)以及其组合抑制剂对原煤脱硫降灰效果的影响,并通过煤岩光片考察了浮选前后煤中黄铁矿的分布变化。结果表明,浮选后煤岩光片中的黄铁矿分布密度有效下降,CaO的脱硫降灰效果最好,(NH₄)₂SO₄和其相近,Na₄P₂O₇·10H₂O脱灰效果次之,但几乎没有脱硫效果,CaO和(NH₄)₂SO₄在用量分别为4 000 g/t和1 000 g/t时,精煤硫分最低均为1.83%,其脱硫效率最高分别为18.28%和12.35%,CaO和(NH₄)₂SO₄组合药剂未展现较好的协同作用,脱硫脱灰效果均不及三种单种抑制剂,但对细粒煤的脱硫脱灰有一定的提升作用。CaO和(NH₄)₂SO₄可作黄铁矿的抑制剂提高浮选的脱硫脱灰效率。

关键词 煤;浮选;无机抑制剂;氧化钙;硫酸铵;脱硫降灰;脱硫效率

引言

在我国,煤炭占能源结构的70%以上,高硫煤的燃烧过程中会释放SO₂、SO₃和H₂S等有毒有害气体,不仅腐蚀设备,而且污染空气,甚至形成酸雨,对生态环境造成严重危害并影响人体健康,因此必须对高硫煤进行清洁利用^[1-2]。煤中硫是评价煤质的重要指标之一,按赋存状态可分为无机硫和有机硫,无机硫主要以硫化物(黄铁矿、白铁矿、砷铁矿)、单质硫、硫酸盐(石膏、绿矾等)形式存在,有机硫多以硫醇、硫醚、硫醌、噻吩等形态存在^[3]。据统计,煤中无机硫占60%~70%,有机硫占30%~40%。其中无机硫大多以硫化物形式存在,且以黄铁矿为主。大多数研究者表明应在燃烧前最大程度地脱硫^[4],以防在燃烧的过程中产生污染物。目前,浮选法是为经济有效的方法,可以脱除大部分的无机硫^[5],在细粒煤泥的物理法脱硫中占据了重要的地位。

但是常规的浮选方法对硫分的脱除有限,FeS₂和

煤在可浮性方面具有相似的物理化学特征,一方面需要寻找选择性好的捕收剂,另一方面需要寻找合适的黄铁矿抑制剂^[6]。但对于煤炭工业生产来说,高效捕收剂的成本过高,而实现细粒煤有效脱硫的途径主要是寻找一种高效、无污染且经济的黄铁矿抑制剂。朱振娜等^[7]针对川东矿区的细粒高硫煤,对比了常规浮选和加入氧化钙抑制剂的浮选脱硫降灰效果,结果表明,在矿浆质量浓度为80 g/L、氧化钙用量为4 000 g/t时,可使精煤的硫分有效降低。刘森等^[8]对比了无机抑制剂石灰和有机抑制剂维生素、巯基乙酸剂对于煤泥脱硫降灰的影响,试验结果表明当巯基乙酸用量为400 g/t时,脱硫效果最好。熊明金等^[9]以贵州高硫煤为研究对象,采用深度浮选联合氧化方法进行脱灰脱硫提质试验,对比了三种无机抑制剂CaO、NaOH和Na₂CO₃对硫分的抑制作用,结果表明,用量为4 000 g/t的CaO脱硫降灰效果最好,得到了精煤灰分为5.62%、硫分为1.34%的低灰低硫优质产品。

目前添加抑制剂的浮选脱硫降灰试验研究中,有

收稿日期:2021-12-15

基金项目:国家自然科学基金-新疆联合基金(U2003133);霍英东教育基金会高等院校青年教师基金(171102);陕西省技术创新引导专项-区域创新能力引导计划(2021QFY04-01);榆林市科技计划项目-产学研合作项目(2019-141)

作者简介:赵凯(1997-),男,陕西铜川人,硕士研究生,研究方向为煤炭清洁高效、分质加工利用,E-mail:Z.Kai@stu.xust.edu.cn。

通信作者:李振(1983-),男,山东淄博人,教授,博士(后),研究方向为矿物加工理论、工艺与装备,E-mail:lizhenac@126.com。

机抑制剂虽有较好的脱硫效果,但相较其他药剂价格昂贵,无机抑制剂有价格廉价、原料来源广泛等众多优点,但部分由于毒性较高而被禁止使用,例如氰化物、次氯酸钙等^[10],只停留在实验室阶段,因此在此研究中,选用三种无毒的无机化合物氧化钙(CaO)、硫酸铵 $[(NH_4)_2SO_4]$ 、十水合焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)作为试验的抑制剂,对比三种无毒无机抑制剂的抑制作用,并按照不同的质量比组合药剂进行脱硫降灰试验,通过煤岩光片观察浮选前后,煤中黄铁矿的分布变化情况,以实现高硫煤的高效清洁利用。

1 试验原煤及试验方法

1.1 试验原料

原样采自陕西省延安市子长县禾草沟煤矿。表1为原煤的工业分析和元素分析结果,表2为原煤中硫的形态分布结果。

表1 子长原煤的工业分析和元素分析结果 /%

Table 1 The results of proximate analysis and ultimate analysis of Zichang raw coal

项目	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$	O_{ad}^*
子长煤	3.46	34.10	18.50	43.94	87.50	4.65	1.15	2.54	4.16

注: O_{ad}^* 是由差减法得出,ad表示空气干燥基, M_{ad} 、 A_{ad} 、 V_{ad} 、 FC_{ad} 分别代表空气干燥基下样品的水分、灰分、挥发分、固定碳含量。

表2 子长原煤硫的形态分布 /%

Table 2 The results of morphological distribution of sulfur in Zichang raw coal

项目	有机硫	无机硫		全硫
		黄铁矿硫	硫酸盐硫	
硫分	1.08	1.50	0.02	2.60
分布率	41.54	57.69	0.77	100.00

由表1可得子长原煤的灰分为34.10%,硫元素含量为2.54%,属于高灰、中高硫煤,固定碳含量和挥发分都较低,属于低阶烟煤。

由表2可知子长原煤中有机硫含量为1.08%,占全硫的41.54%;黄铁矿硫含量为1.50%,占全硫的57.69%。煤中黄铁矿含量较高,适宜用物理法脱除。

1.2 试验方法

1.2.1 筛分与浮沉方法

筛分试验中,将破碎至-0.5 mm 缩分后的原煤称取500.00 g,使用振筛机进行小筛分试验了解其粒度组成。另外再称取500.00 g 原煤,按照国标 GB/T 478—2008《煤炭浮沉试验方法》进行浮沉试验,试验中所用重液为氯化锌。

1.2.2 浮选脱硫试验

浮选脱硫试验首先探索煤浆浓度、捕收剂最佳用量对浮选效果的影响,选用煤油作为捕收剂、仲辛醇作为起泡剂,捕收剂与起泡剂质量比为4:1,试验中浮选机转速1900 r/min、刮板转速20 r/min、充气量0.2 m³/h。其次探索三种抑制剂 CaO、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 对子长煤脱硫降灰效果的影响。采用“一次粗选、一次精选”的浮选流程,浮选试验的流程见图1,试验中共有三种产品,尾煤1、尾煤2以及精煤,分别用W1、W2、J符号来表示,合计的结果用T表示。

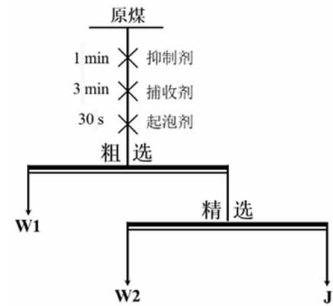


图1 浮选流程

Fig. 1 Flotation diagram

1.2.3 硫分表征及评价参数

试验根据国标 GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》对所有产品进行全硫测定,测定方法为库伦滴定法,其全硫结果最终由电脑处理得到。试验中采用长沙开元仪器有限公司5E-S3200的测硫仪。评价参数有脱灰率(1)、可燃体回收率(2)、全硫脱除率(3)、脱硫效率(4),其计算公式^[11-12]如下所示:

$$\eta_A = \frac{100 \cdot A_y - \gamma_j \cdot A_j}{A_y} \quad (1)$$

$$\eta_r = \frac{\gamma_j (100 \cdot A_j) \times 100}{100(100 - A_y)} \quad (2)$$

$$\eta_{s,t} = \frac{100 \cdot S_y - \gamma_j \cdot S_j}{S_y} \quad (3)$$

$$\eta_s = \frac{\gamma_j (S_y - S_j) \times 100}{S_y (100 - A_y - S_y)} \quad (4)$$

式中: η_A 、 η_r 、 $\eta_{s,t}$ 、 η_s 分别为脱灰率(%),可燃体回收率(%),全硫脱除率(%),脱硫效率(%), A_j 为精煤灰分(%), A_y 为原煤灰分(%), S_j 为精煤硫分(%), S_y 为原煤硫分(%), γ_j 为精煤产率(%)。

2 结果与讨论

2.1 子长原煤的筛分及浮沉特征

子长原煤的筛分试验结果如表3,浮沉结果见表4。

表 3 原煤筛分试验结果

Table 3 Results of raw coal screening test

粒度/mm	产率/%	灰分/%	硫分/%	累计	
				产率/%	灰分/%
+0.25	41.70	38.00	2.90	41.70	38.00
0.25~0.125	17.40	31.86	2.67	59.10	36.19
0.125~0.075	28.16	32.46	2.30	87.26	34.99
-0.075	12.74	34.51	2.24	100.00	34.93
总计	100.00	34.93	2.61	-	-

表 4 原煤浮沉试验结果

Table 4 Results of raw coal sink - float test

密度 /($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	产率 /%	灰分 /%	硫分 /%	浮物累计		沉物累计	
				产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%
-1.3	23.71	9.59	2.11	23.71	9.59	100.00	33.98
1.3~1.4	31.46	15.97	2.57	55.17	13.23	76.29	41.56
1.4~1.6	16.85	26.84	2.64	72.01	16.41	44.83	59.51
1.6~1.8	3.37	46.99	2.88	75.39	17.78	27.99	79.19
+1.8	24.61	83.60	2.73	100.00	33.98	24.61	83.60
合计	100.00	33.65	2.69	-	-	-	-
煤泥	4.59	59.43	-	-	-	-	-
总计	100.00	36.71	-	-	-	-	-

由表 3 可知,相较于其他粒度,小筛分试验中 +0.25 mm 粒级的产率、灰分和硫分最高,分别为 41.70%、38.00% 和 2.90%。但对于脱硫浮选试验来说,一方面需要黄铁矿和煤的解离度较好,但往往在磨矿粒度较大时,煤和黄铁矿的解离不够,另一方面为了防止在浮选时颗粒太粗导致煤样从气泡上脱落,损失在尾煤中,若将 +0.25 mm 粒级的煤样再磨后,粒度太细又会导致浮选试验难以进行,故选择 -0.25 mm 粒级的煤样作原煤进行浮选试验。

由表 4 可知,当密度级在 1.3~1.4 kg/L 时,产率最高为 31.46%,是该煤样的主导密度级。随着密度级的增大,样品的灰分逐渐增大,样品的硫分呈现先增加后减少的趋势,说明该煤样中的硫分主要来源于中间密度级。为进一步探索黄铁矿硫在煤中的嵌布状态,制作了 -0.25 mm 粒级的煤岩光片,在光学显微镜下观察黄铁矿的嵌布状态,结果见图 2。

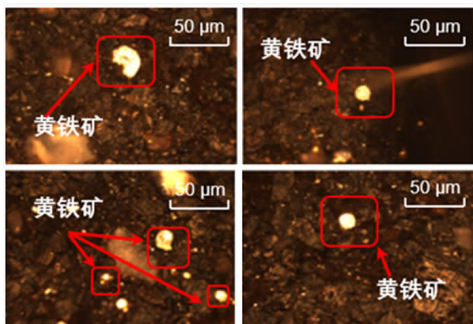


图 2 原煤 -0.25 mm 粒度级煤岩光片显微镜图片
Fig. 2 The particle size of -0.25 mm coal petrography slices microscope image of raw coal

图 2 显示,红色框中为黄铁矿,是无机硫的主要存在形态^[13],在 -0.25 mm 粒度中主要呈现分散状的分布,以莓球状为主,也有星点状的黄铁矿微晶存在,主要和煤连生^[14],且嵌布粒度大部分小于 50 μm,通过密度差异对硫分进行脱除的物理法较为困难,适宜采用利用表面性质差异的浮选法。

2.2 浮选试验条件探索

探索了煤浆浓度、煤油(捕收剂)用量对分选效果的影响,不同因素下子长煤浮选试验的结果如图 3 所示,各因素对各评价参数的影响绘于图 4。

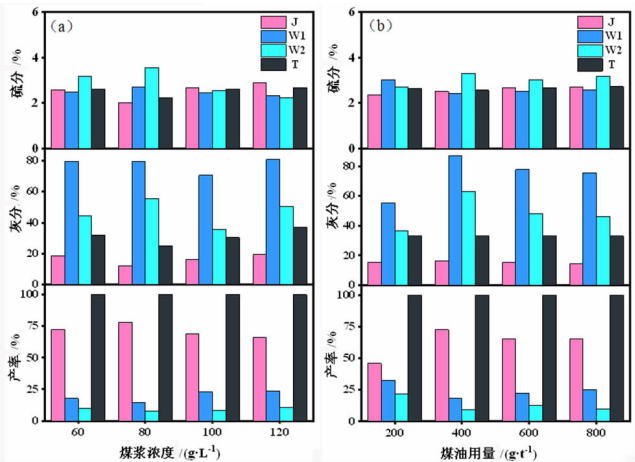


图 3 不同煤浆浓度、煤油用量下的浮选脱硫降灰试验结果
Fig. 3 Desulfurization and ash reduction test results of flotation under different pulp density and dosage of kerosene

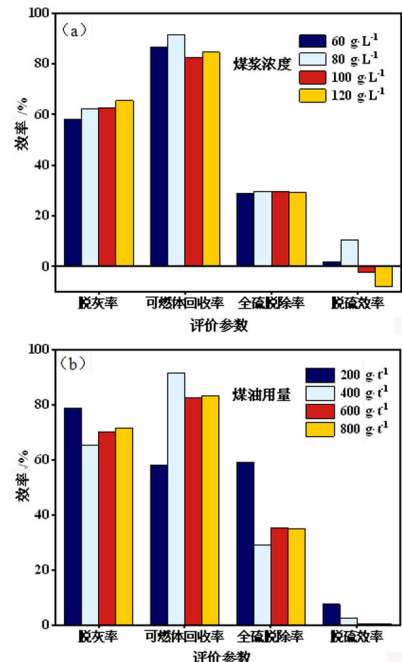


图 4 不同煤浆浓度和煤油用量下的评价参数
Fig. 4 Evaluation parameters under different pulp density and dosage of kerosene

图 3(a) 结果显示,随着煤浆浓度的增加,在 80 g · L⁻¹ 时精煤产率达到最大(为 77.99%),精煤灰分和硫分最低(分别为 12.13% 和 2.00%)。

图 3(b) 表明,精煤产率随着煤油用量的增大呈先增大后降低的规律,并在煤油用量为 400 g/t 时达到最大,为 72.84%。随着煤油用量的逐渐增大,精煤灰分约在 14.38% ~ 16.01% 之间,精煤硫分约在 2.37% ~ 2.71% 之间,波动范围均较小,说明煤油用量的变化对于此种煤的脱硫降灰效果影响不大。

在图 4(a) 中,煤浆浓度逐渐增大,脱灰率逐渐增大,可燃体回收率和脱硫效率在煤浆浓度为 80 g/L 时达到最大,全硫脱除率的变化范围较小,脱硫效率在 100 g/L 和 120 g/L 时出现了负值,说明精煤的硫分大于原煤的硫分,其原因是黄铁矿和煤表面疏水性都较好,煤油作捕收剂时对其不具有选择性,但此次试验目的是寻找合适的抑制剂,对捕收剂的选择性不作研究。因此在煤浆浓度为 80 g/L 时分选效果最好。

由图 4(b) 可知,可燃体回收率在煤油用量为 400 g/t 时达到最大 91.40%,脱灰率为 65.17%,全硫脱除率为 29.15%,脱硫降灰效果相较其他用量较好,结合图 3(b) 中其精煤的产率最大为 72.84%,为得到更多的合格精煤产品,因此煤油捕收剂的最佳用量为 400 g/t。

2.3 无机抑制剂对脱硫降灰效果的影响

2.3.1 CaO 用量对脱硫降灰效果的影响

CaO 作抑制剂,用量分别为 3 500、4 000、5 000、6 000 g/t 时,考察其对脱硫降灰效果的影响。浮选试验结果见图 5。

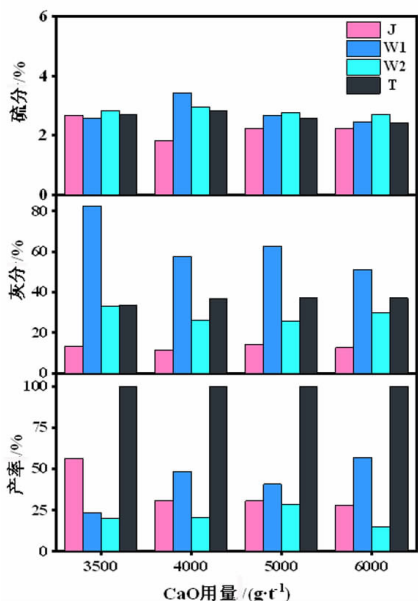


图 5 不同 CaO 用量下的浮选脱硫降灰试验结果
Fig. 5 Desulphurization and ash reduction test results of flotation under different dosage of CaO

图 5 结果显示,随着 CaO 用量的增加,精煤产率由 56.36% 逐渐减小到 28.08%,变化幅度较大,精煤硫分先减少后增大。CaO 在水中生成 Ca²⁺, Ca²⁺ 在黄铁矿的表面产生吸附,进而形成有 CaO、CaSO₄、Ca(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 等亲水性物质的薄膜,提高矿物表面的水化性,从而降低黄铁矿的可浮性,抑制其上浮^[15-18]。但在其用量逐渐增大的过程中,CaO 过多会促使煤颗粒凝聚,使泡沫发黏,影响浮选过程的正常进行,降低其分选效果^[19-20]。所以在 CaO 用量为 4 000 g/t 时,精煤的灰分和硫分最低,此时的脱硫降灰效果最好。

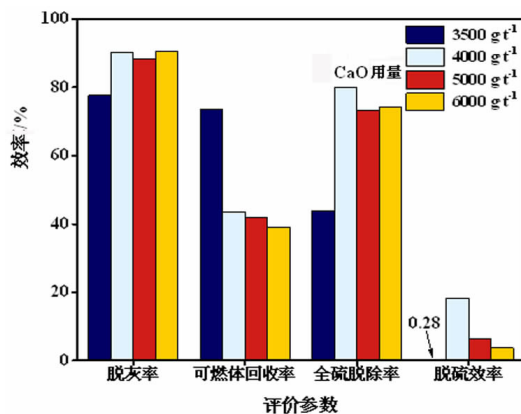


图 6 不同 CaO 用量下的评价参数
Fig. 6 Evaluation parameters under different dosage of CaO

由图 6 可知,不同 CaO 用量下脱灰率呈现先增大后逐渐趋于平稳的趋势,可燃体回收率呈现逐渐减小的趋势,全硫脱除率和脱硫效率均呈现先增大后减小的趋势,并在用量为 4 000 g/t 时达到最高。此结果和图 5 所体现的硫分的变化规律一致,说明 CaO 的抑制作用显著。

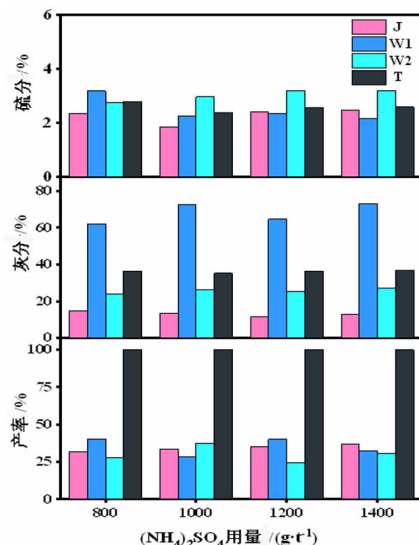


图 7 不同 (NH₄)₂SO₄ 用量下的浮选脱硫降灰试验结果
Fig. 7 Desulphurization and ash reduction test results of flotation under different dosage of (NH₄)₂SO₄

2.3.2 (NH₄)₂SO₄ 用量对脱硫降灰效果的影响

(NH₄)₂SO₄ 作抑制剂,用量分别为 800、1 000、1 200、1 400 g/t 时,考察其对脱硫降灰效果的影响。浮选试验结果见图 7。

由图 7 可知,随着 (NH₄)₂SO₄ 用量的增加,精煤的产率由 31.67% 增大至 36.85%,变化幅度较小;(NH₄)₂SO₄ 用量为 1 200 g/t 时,精煤灰分达到最低,为 11.66%,但整体变化范围较小,脱灰效果相差不大;精煤的硫分在用量为 1 000 g/t 时最低,为 1.83%。

选至精煤中,增强了煤油对于黄铁矿的捕收作用,所以 Na₄P₂O₇ · 10H₂O 不适用于本煤样的浮选脱硫降灰试验。

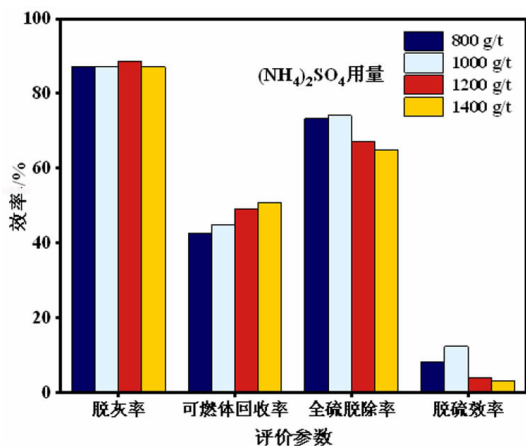


图 8 不同 (NH₄)₂SO₄ 用量下的评价参数
Fig. 8 Evaluation parameters under different dosage of (NH₄)₂SO₄

由图 8 可知,随着 (NH₄)₂SO₄ 用量的增加,脱灰率均在 87.00% 以上,且上下浮动范围只有 1.63%,说明其脱灰效果较好且比较稳定;可燃体回收率逐渐增大,在 1 000 g/t 时全硫脱除率和脱硫效率达到最高,分别为 74.10% 和 12.35%,所以 (NH₄)₂SO₄ 的最佳用量为 1 000 g/t。

2.3.3 Na₄P₂O₇ · 10H₂O 用量对脱硫降灰效果的影响

Na₄P₂O₇ · 10H₂O 作抑制剂,用量分别为 800、1 500、2 000、2 500 g/t 时,考察其对脱硫降灰效果的影响。浮选试验结果见图 9。

由图 9 可知,浮选后的精煤硫分较高,均在 2.40% 以上,而 W1 硫分较低,最低为 1.33%。精煤的灰分较为稳定变化较小,且和不加抑制时的浮选结果相比,大致相同,均在 13.00% 上下浮动。通常情况下焦磷酸钠和二价的金属离子有较强的络合能力^[21],能生成对应的金属盐,从而吸附在矿物的表面提高亲水性,但在粗选加入 Na₄P₂O₇ · 10H₂O 抑制剂后,出现了完全相反的试验结果。焦磷酸钠作为闪锌矿和硫铁矿的常用抑制剂,在煤浮选中的作用机理可能更为复杂,试验中不仅没有提高黄铁矿表面的亲水性,反而使其更多地被分

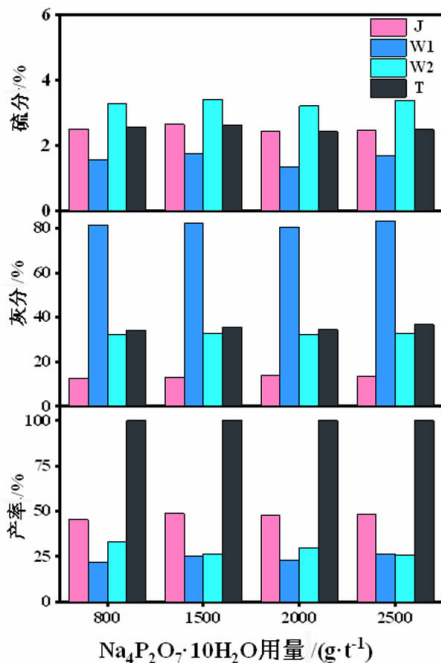


图 9 不同十水合焦磷酸钠用量下的浮选试验结果
Fig. 9 Desulphurization and ash reduction test results of flotation under different dosage of Na₄P₂O₇ · 10H₂O

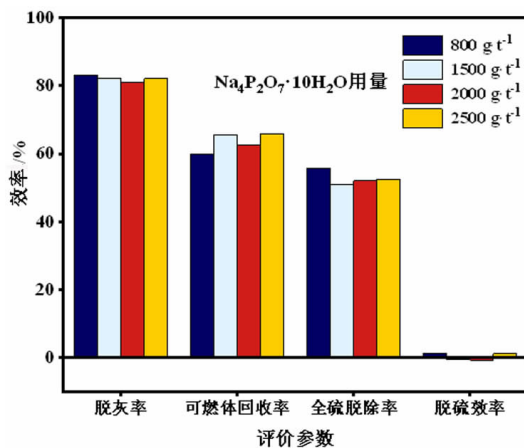


图 10 不同 Na₄P₂O₇ · 10H₂O 用量下的评价参数
Fig. 10 Evaluation parameters under different dosage of Na₄P₂O₇ · 10H₂O

在图 10 中,随着 Na₄P₂O₇ · 10H₂O 用量的逐渐增加,四个评价参数的变化不明显,均在较小的范围内浮动,脱灰率均在 80.00% 以上,较不加抑制的试验有所提高,但又低于 CaO 和 (NH₄)₂SO₄ 的作用效果;可燃体回收率较高均在 60.00% 以上;全硫脱除率在 50.00% 上下浮动,脱硫效率均低于 2.00%,且出现了负值,说明其脱硫效果差。所以本试验中不将 Na₄P₂O₇ · 10H₂O 列入组合抑制剂的浮选试验中。

2.3.4 CaO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 组合抑制剂对脱硫降灰效果的影响

根据上述的试验结果,选择 CaO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为组合抑制剂,由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在用量增加后的试验结果及评价参数的变化较小,且 CaO 较多会影响 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在煤样表面的吸附,所以以 CaO 的最佳药剂用量为准,变化 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的药剂用量。试验中设计四个药剂比例,CaO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分别按照 1 : 1、1 : 2、1 : 3、3 : 1 混合探索对浮选脱硫降灰的影响。浮选试验结果见图 11。

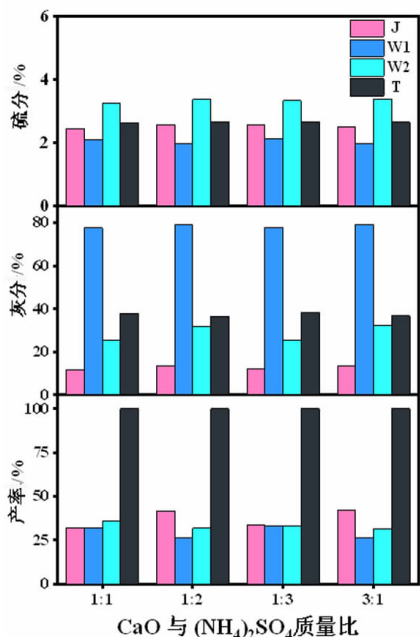


图 11 不同 CaO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量比下的浮选脱硫降灰试验结果

Fig. 11 Desulphurization and ash reduction test results of flotation under different quality ratio of CaO and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

图 11 结果显示,在药剂组合为 3 : 1 时精煤的产率最高为 42.21%,精煤灰分在 11.85% ~ 13.60% 之间,精煤的硫分普遍高于 W1 的硫分,这和 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作抑制剂时的试验结果相似。相较于单种抑制剂作用下的试验结果,组合抑制剂的脱硫降灰效果有所下降。

由图 12 可知,不同质量比例组合抑制剂下的四项评价参数变化规律不明显,脱硫效率的变化较小,浮动范围在 2.52% ~ 3.91% 之间,且脱硫效率较单种抑制剂较低。此两种无机抑制剂的组合并未展现较好的协同作用,其主要原因是 CaO 在水中溶解生成的 Ca^{2+} 本应和黄铁矿表面的 SO_4^{2-} 结合生成 CaSO_4 抑制黄铁矿的上浮,但溶液中因为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的电离作用,会出现游离的 SO_4^{2-} ,导致了 Ca^{2+} 的减少从而使其抑制效果下降。因此组合抑制剂的脱硫降灰效果降低。

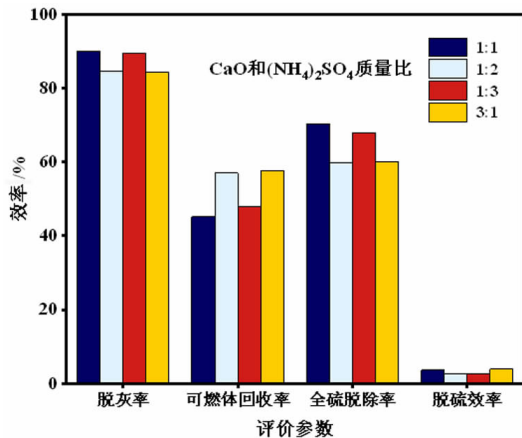


图 12 不同 CaO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量比例下的评价参数

Fig. 12 Evaluation parameters under different quality ratio of CaO and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

2.4 脱硫后煤中黄铁矿分布变化

为探究脱硫前后煤中的黄铁矿的分布变化,将 CaO 作为抑制剂浮选后的精煤硫分为 1.83% 的 J 产品制作煤岩光片,结果见图 13。

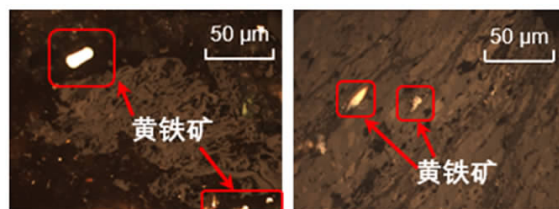


图 13 脱硫后煤中黄铁矿的分布状态

Fig. 13 Distribution of pyrite in coal after desulfurization

观察图 13 可得,浮选后精煤中的黄铁矿仍呈现分散状分布,但较图 2 中原煤的黄铁矿分布密度有所下降,黄铁矿的平均嵌布粒径也有所减小,说明浮选后大部分的黄铁矿被分选至尾煤中,精煤中的黄铁矿含量也显著下降,从侧面也印证了 CaO 作抑制剂时浮选脱硫效果好。

3 结论

(1) 子长县原煤中的全硫含量为 2.54%,属于中高硫煤,煤中黄铁矿硫为 1.50%,占全硫的 57.69%, -0.25 mm 粒级煤岩光片中黄铁矿主要呈现分散状的分布,以莓球状为主,也有星点状的黄铁矿微晶存在,且大部分和煤连生。

(2) 当最佳煤浆浓度为 80 g/L、煤油作捕收剂最佳用量为 400 g/t、仲辛醇作起泡剂最佳用量为 100 g/t,抑制剂 CaO 在用量为 4 000 g/t 时,精煤产率为 31.07%,精煤硫分最低,为 1.83%,脱硫效率最高,为 18.28%;抑制剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在用量为 1 000 g/t 时,精煤产率为 33.6%,精煤硫分为 1.83%,精煤的脱硫效率为 12.35%;抑制剂 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 浮选脱硫降灰

效果较差,精煤硫分均高于原煤硫分;CaO和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 组合抑制剂的脱硫降灰试验效果并未展现较好的协同作用,脱硫降灰效果下降。

(3)抑制剂CaO和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对浮选脱硫效率有较大的提升,但试验中煤油对煤和黄铁矿的捕收作用相差较小,组合抑制剂的协同效果不显著,在后续的研究中需要对不同的调整剂、捕收剂进行深入的探讨,针对不同类型的无机抑制剂开展更深入的研究,实现高硫煤的清洁高效利用。

参考文献:

- [1] 袁鉴. 煤炭脱硫技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4): 99-103.
YUAN J. Research progress of coal desulfurization [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 99-103.
- [2] 曹新鑫, 高艳芳, 柳菲, 等. 煤炭燃前脱硫工艺及其进展[J]. 煤炭技术, 2008(4): 115-117.
CAO X X, GAO Y F, LIU F, et al. Development of desulfurizing process for coal before combustion [J]. Coal Technology, 2008(4): 115-117.
- [3] 魏强, 唐跃刚, 李薇薇, 等. 煤中有有机硫结构研究进展[J]. 煤炭学报, 2015, 40(8): 1911-1923.
WEI Q, TANG Y G, LI W W, et al. Research advances on organic sulfur structures in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(8): 1911-1923.
- [4] 曹世明, 曹亦俊, 马子龙, 等. 焦煤中微细粒嵌布黄铁矿的浮选脱除研究[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(6): 1366-1374.
CAO S M, CAO Y J, MA Z L, et al. The flotation separation of fine pyrite locked in coking coal [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(6): 1366-1374.
- [5] 刘登朝. 西曲8#高硫煤浮选脱硫试验研究[J]. 选煤技术, 2015(1): 13-16.
LIU D C. Experimental study on flotation desulfurization of high-sulfur coal in Xiqu mine 8# [J]. Coal Preparation Technology, 2015(1): 13-16.
- [6] KHOSO S A, GAO Z, TIAN M, et al. The synergistic depression phenomenon of an organic and inorganic reagent on FeS_2 in Cu-S flotation scheme [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 299: 112198.
- [7] 朱振娜, 张海军, 杨露. 川东矿区高硫煤浮选脱硫试验研究[J]. 煤炭技术, 2017, 36(11): 312-315.
ZHU Z N, ZHANG H J, YANG L. Experimental study on high-sulfur coal desulfurization by flotation in eastern sichuan basin mining area [J]. Coal Technology, 2017, 36(11): 312-315.
- [8] 刘森, 吴炎. 高硫煤中黄铁矿浮选抑制试验研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(3): 40-43.
LIU S, WU Y. Effects of pyrite depressor on high-sulfur coal flotation [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 40-43.
- [9] 熊明金, 黄叶钿, 符剑刚, 等. 高硫煤深度浮选联合化学氧化脱灰脱硫提质研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 64-71.
XIONG J M, HUANG Y T, FU J G, et al. Study on deashing, desulfurization and upgrading of high sulfur coal by deep-flotation combined with chemical oxidation [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 64-71.
- [10] 程晨, 宋杨, 杨博, 等. 氧化钙强化高硫细煤泥浮选试验研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2020, 37(5): 54-60.
CHENG C, SONG Y, YANG B, et al. Experimental study on enhanced flotation of high-sulfur fine coal slime by calcium oxide [J]. Journal of Guizhou University(Natural Sciences), 2020, 37(5): 54-60.
- [11] 王云雁, 朱申红, 马先军, 等. 细粒煤磁选-浮选脱硫降灰试验研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(3): 36-39.
WANG Y Y, ZHU S L, MA X J, et al. Desulfurization and deashing of fine coal through magnetic separation-flotation [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 36-39.
- [12] 陶有俊, 邓明瑞, 孙萌, 等. 细粒煤重介质离心分选脱硫试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(5): 753-757.
TAO Y J, DENG M R, SUN M, et al. Experiment research on desulfurization of fine coal using a centrifugal dense medium separation [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(5): 753-757.
- [13] 王庆峰, 朱申红, 智雪娇, 等. 高硫煤磁选-浮选联合脱硫降灰的试验研究[J]. 选煤技术, 2014(1): 1-7.
WANG Q F, ZHU S H, ZHI X J, et al. Experimental study on desulfurization and ash reduction of high-sulfur coal by magnetic separation and flotation combined process [J]. Coal Preparation Technology, 2014(1): 1-7.
- [14] 张新海, 李勇, 马荣锴, 等. 某整合捕收剂协同有机盐抑制剂浮选国外某高硫铜矿[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 135-139.
ZHANG X H, LI Y, MA R K, et al. Experimental study on flotation of a foreign High sulfur copper mine by a chelating collector cooperate with an organic salt inhibitor [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 135-139.
- [15] 胡岳华, 章顺力, 邱冠周, 等. 石灰抑制黄铁矿的活化机理研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 1995(2): 176-180.
HU Y H, ZHANG S L, QIU G Z, et al. Study on the activation mechanism of pyrite inhibited by lime [J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 1995(2): 176-180.
- [16] 宋国君, 邓久帅, 先永骏, 等. 黄铁矿解抑活化机理研究现状及进展[J]. 矿物学报, 2017, 37(3): 328-332.
SONG G J, DENG J S, XIAN Y J, et al. Derepression and activation of pyrite [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2017, 37(3): 328-332.
- [17] 赵连兵, 先永骏, 文书明, 等. 黄铁矿的抑制及活化分选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 74-81.
ZHAO L B, XIAN Y J, WEN S M, et al. Research progress on inhibition and activation separation of pyrite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 74-81.
- [18] 王李鹏, 叶雪均, 江皇义. 被石灰抑制的黄铁矿活化浮选技术进展[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(4): 67-70.
WANG L P, YE X J, JIANG H Y. Activation flotation technology advances of lime-suppressed pyrite [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(4): 67-70.
- [19] 黄会蓉, 金会心. 高硫煤浮选脱硫概况及其研究展望[J]. 选煤技术, 2011(6): 69-71.
HUANG H R, JIN H X. Overview and research prospect of high sulfur coal flotation desulfurization [J]. Coal Preparation Technology, 2011(6): 69-71.
- [20] 邱廷省, 罗仙平, 方夕辉. 黄铁矿氧化抑制行为及机理研究[J]. 矿产综合利用, 2001(5): 17-20.
QIU Y S, LUO X P, FANG X H. Study on depression behavior and oxidation mechanism of pyrite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2001(5): 17-20.
- [21] 李健民, 宋凯伟, 章晓林, 等. 组合抑制剂柠檬酸钠和焦磷酸钠在某铅锌矿分离浮选中的作用[J]. 过程工程学报, 2017, 17(3): 500-505.
LI J M, SONG K W, ZHANG X L, et al. Effect of combined reagents of sodium citrate and sodium pyrophosphate on flotation separation of a polymetallic lead-zinc ore [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(3): 500-505.

Research on Desulfurization and Ash Reduction of Zichang Coal from Northern Shaanxi Province through Three Inorganic Inhibitors by Flotation

ZHAO Kai¹, LI Zhen^{1,2}, YU Wei¹, LIU Lijun¹, LI Xuezheng³, CHANG Jing¹, YANG Chao¹, QU Jinzhou¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China;

2. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources, Xi'an 710021, Shaanxi, China;

3. Coal Washing & Preparation Center, Ningxia Coal Industry Co., Ltd, CHN ENERGY, ShiZuishan 753000, Ningxia, China

Abstract: Desulfurization and ash reduction are the key to clean utilization of medium and high sulfur coal, and flotation plays an important role in fine coal desulfurization. In order to improve the desulfurization and ash reduction effect of medium and high sulfur coal by flotation, taking Zichang coal from northern Shaanxi as the research object, the particle characteristics of raw coal were investigated by screening and float-sink test, and the distribution changes of pyrite in coal before and after flotation were investigated by coal petrography. The desulfurization and ash reduction effects of three non-toxic inorganic corrosion inhibitors: calcium oxide (CaO), ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sodium pyrophosphate decahydrate $(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ and their combination inhibitors were compared. The results show that the distribution density of pyrite decreases effectively after flotation, CaO has the best desulfurization and ash reduction effect, which is similar to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, followed by $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, but $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ has almost no desulfurization effect. When the dosage of CaO and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is $4\,000\text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ and $1\,000\text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, respectively, the sulfur content of cleaned coal is the lowest 1.83%. The highest desulfurization efficiency of CaO and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is 18.28% and 12.35%, respectively. The desulfurization and deashing effect of CaO and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is not as good as the three single inhibitors, but it can improve the desulfurization and deashing effect of fine coal to a certain extent. CaO and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ can be used as pyrite inhibitors to improve the desulfurization and the deashing efficiency of flotation.

Keywords: coal; flotation; inorganic inhibitor; CaO; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; desulfurization and ash reduction; desulfurization efficiency

引用格式: 赵凯, 李振, 于伟, 刘莉君, 李学振, 常静, 杨超, 屈进州. 陕北子长煤三种无机抑制剂浮选脱硫降灰研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 89-96.

ZHAO Kai, LI Zhen, YU Wei, LIU Lijun, LI Xuezheng, CHANG Jing, YANG Chao, QU Jinzhou. Research on desulfurization and ash reduction of Zichang coal from northern Shaanxi Province through three inorganic inhibitors by flotation[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 89-96.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn