

Coal Desulfurization Using Iron Ore and Sodium Hydroxide

Pengcheng Yan¹, Hong Li², Luofang Guo, Ziquan Li

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, CHINA, 100083

1. ypc.pengcheng@gmail.com, 2. lihong@metall.ustb.edu.cn

Abstract: Desulfurization of Chinese anthracite coal was investigated using iron ore powder and sodium hydroxide under mild condition. Effects of iron ore, sodium hydroxide and treating time on coal desulfurization were discussed. Basically, sulfur reduction was found increasing with concentration of iron ore and sodium hydroxide increasing as well as the extension of treating time. Mutual effects of iron ore and sodium hydroxide on desulfurization were discussed to explain the sulfur reduction fluctuation. A range from 4%~43% total sulfur reduction was achieved depending on desulfurization conditions.

Keywords: Desulfurization; Coal; Iron ore; Colloid

利用铁矿石和氢氧化钠对无烟煤脱硫

严鹏程¹, 李宏², 郭洛方, 李自权

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京, 中国, 100083

1. ypc.pengcheng@gmail.com, 2. lihong@metall.ustb.edu.cn

摘要: 研究了利用铁矿石和氢氧化钠对无烟煤的湿法脱硫可能性, 分别讨论了铁矿石, 氢氧化钠和处理时间对脱硫率的影响。结果表明, 随着铁矿石及氢氧化钠用量的增加以及处理时间的延长脱硫率也相应增大, 其中铁矿石与氢氧化钠对脱硫反应存在交互影响。基于不同的处理条件研究得到了4%~43%的脱硫率。

关键词: 脱硫; 无烟煤; 铁矿石; 胶体

1 引言

煤炭燃烧产生的 SO₂ 气体能够造成严重的大气污染^[1-3], 所引起的酸雨现象也受到了广泛关注^[4-7]。烟气脱硫作为最常见的 SO₂ 控制技术, 由于成本高昂、操作复杂、副产物极难处理等特点, 使其实际应用受到了极大的限制, 因此燃料燃烧前脱硫将逐渐成为控制 SO₂ 污染主要手段。

煤炭燃烧前脱硫的方法主要包括物理、生物和化学三类^[8-17]。其中化学法作为被大量研究的方法, 优势是能够脱除有机硫成分, 但脱硫效率不高、成本昂贵限制了化学法的工业应用^[17], 其中 Borah 利用金属离子 (Fe(CN)₆⁴⁺, Ni²⁺, Co²⁺) 的电子转移特性来脱除预氧化处理过的印度亚无烟煤中的有机硫成分, 在 90°C、0.1M 浓度的 K₄Fe(CN)₆ 处理条件下, 得到了 36.4% 的有机硫脱除率^[18-22]。

本文研究了在常温常压条件下利用铁矿石和氢氧化钠对无烟煤湿法脱硫的可能性, 其中铁矿石在脱硫

反应中起到氧化剂和电子载体的供体的作用^[23-30]。本研究目的在于得到一种有效的无烟煤燃烧前脱硫的方法并解释铁矿石-氢氧化钠脱硫体系的氧化原理, 这一方法将有助于含有氧化铁成分的无烟煤燃烧前脱硫。

2 实验部分

本研究所用无烟煤和铁矿石试样均取自某钢铁公司, 无烟煤和铁矿石试样均被破碎至 100 目以下。表 1 是无烟煤和铁矿石化学分析结果。

Table1 Ultimate analyses of coal and iron ore
表 1 无烟煤和铁矿石试样化学分析结果

	Anthracite Coal	Iron Ore
Moisture (wt %)	1.89	
Ash (wt %)	11.15	
Volatile Matter (wt %)	8.64	
Carbon (wt %)	79.42	
Hydrogen (wt %)	3.11	
Nitrogen (wt %)	1.10	
Oxygen (wt %)	2.94	
Total sulfur (wt %)	0.39	0.117

Pyritic (wt %)	0.01	-
Sulfate (wt %)	0.13	-
Organic (wt %)	0.25	-

研究设计了不同的铁矿石、NaOH 加入量及不同的处理时间, 实验在 100ml 三角锥瓶中进行, 搅拌使用磁力搅拌器进行, 搅拌速度均为 500rpm。实验过程如下: (1) 将 2g 无烟煤、一定浓度的铁矿石/FeCl₃ 及 NaOH 与 50ml 去离子水混合于三角锥瓶中并打开磁力搅拌器。(2) 通过一定时间的处理, 将瓶中混合物过滤并用去离子水反复冲洗, 将所得滤液收集在 100ml 的烧杯中, 通过 70℃ 水浴处理来减少所得滤液的量。(3) 向所得滤液添加 2ml 的浓 HNO₃ 溶液并强烈加热至混合液几乎蒸干为止, 此步骤重复两次。(4) 向所得混合液添加 3ml 浓 HCl 溶液并强烈加热至混合液几乎蒸干为止, 然后冷却并加入 25ml 去离子水, 在 75℃ 条件下保温 15 分钟^[18-22]。(5) 将混合液过滤并用去离子水反复重洗, 然后向滤液中加入 10% 的 BaCl₂ 溶液 10ml, 静置过夜。(6) 过滤所得沉淀并反复冲洗烧杯及滤纸至所得滤液无 Cl⁻ 离子, 将所得滤纸及其沉淀置于恒重瓷坩埚, 灰化滤纸并将坩埚置于马弗炉, 在 850℃ 条件下保温半小时, 冷却后称重, 通过所得 BaSO₄ 固体质量计算 S 元素质量^[31]。

3 结果和讨论

无烟煤在不同处理条件下的脱硫结果如表 2、表 3 所示, 脱硫率在 4~43% 之间。无烟煤脱硫率由如下公式计算得到:

$$\text{脱硫率 (wt\%)} = 100 (X_3 - X_2 M_2) / X_1 M_1 \quad (1)$$

其中 M₁ 是无烟煤的质量, M₂ 是用于脱硫的铁矿石的质量, X₁ 是脱硫处理前无烟煤的硫含量, X₂ 是铁矿石硫含量, X₃ 是脱硫所得 BaSO₄ 中 S 元素的质量。

3.1 处理时间的影响

由表 2 可以看出, 当铁矿石或 NaOH 单独用于脱硫时, 随着处理时间的延长脱硫率相应的增大。当铁矿石 (或 FeCl₃) 和 NaOH 同时用于脱硫时, 起始脱硫率明显增大, 然而随着处理时间的延长, 部分的脱硫率呈现 N 字形变化趋势。这是因为当铁矿石 (或 FeCl₃) 和 NaOH 同时存在时, 能够生成具有强氧化性和吸附性的 Fe(OH)₃ 胶体^[25-27], 因此实验所得脱硫率明显提高, 然后随着处理时间的延长 Fe(OH)₃ 胶体能够逐渐转换成稳定的 Fe(OH)₃ 沉淀, 导致脱硫反应速度下降^[26]。加之无烟煤颗粒具有很强的吸附性, 因此

一旦脱硫反应速度下降, 随着处理时间的延长可溶性硫又将被重新吸附。

Table 2 Effects of concentration of iron ore and sodium hydroxide, treating time on coal desulfurization
表 2 铁矿石、NaOH 及处理时间对脱硫的影响

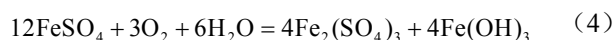
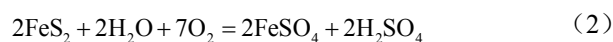
Iron ore	Sodium hydroxide	Treating time	Sulfur reduction	
0g	2.0g	1h	5.00%	
		3h	5.57%	
		5h	6.14%	
0.5g	0.5g	1h	21.81%	
		3h	8.28%	
		5h	14.40%	
	1.0g	1h	26.93%	
		3h	13.07%	
		5h	17.19%	
	2.0g	1h	21.96%	
		3h	17.11%	
		5h	24.74%	
1.0g	0.5g	1h	31.00%	
		3h	23.23%	
		5h	30.94%	
	1.0g	1h	22.24%	
		3h	10.49%	
		5h	17.74%	
	2.0g	1h	34.94%	
		3h	8.61%	
		5h	21.16%	
	2.0g	0g	1h	10.40%
			3h	11.63%
			5h	14.02%
0.5g		1h	25.34%	
		3h	28.63%	
		5h	36.84%	
1.0g		1h	28.86%	
		3h	20.71%	
		5h	34.46%	
2.0g		1h	27.54%	
		3h	32.69%	
		5h	43.64%	

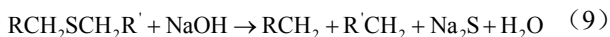
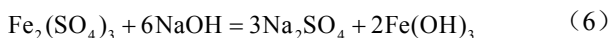
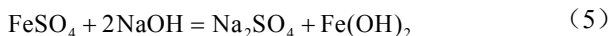
Table 3 Effects of concentration of iron chloride and sodium hydroxide, treating time on coal desulfurization
表 3 FeCl₃、NaOH 及处理时间对脱硫率的影响

FeCl ₃	Sodium hydroxide	Treating time	Sulfur reduction
2g	0g	5h	4.44%
2.0	1.0g	1h	24.62%
		3h	30.03%
		5h	28.29%
2.0g	1h	26.82%	
	3h	37.88%	
	5h	30.97%	

3.2 NaOH 浓度的影响

本研究采用 4 等级浓度水平的 NaOH (0g、0.5g、1g 和 2g) 以得到不同碱度的脱硫环境。由表 2、表 3 可知, 当单独使用 NaOH 脱硫时, 随着实验所用 NaOH 量的增大脱硫率也随之增大, 其可能发生的反应如下:





通过对可能进行的脱硫反应的生成物进行热力学分析，得到了不同生成物的优势区域图，如图 1，图 2 所示。由这两个图可知，可溶性硫在高氧化电势和高 pH 条件下占优势，即 pH 越高无烟煤脱硫反应发生的可能性越大。然而由表 2 可知当单独使用 NaOH 脱硫时，脱硫率最高也只达到 6%，说明单独使用 NaOH 并不能有效脱除无烟煤中的硫分。

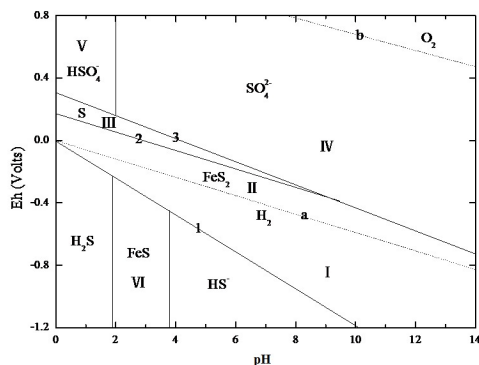


Fig.1 Predominance diagram zones of sulfate
图 1.硫酸根存在的优势区域图

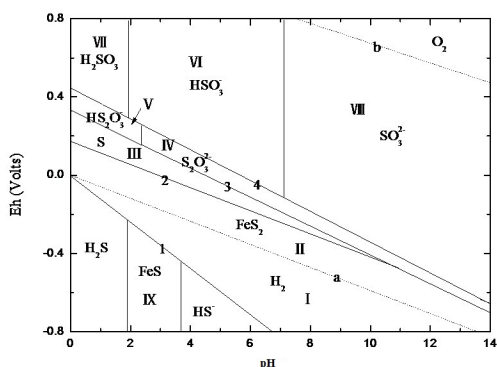


Fig.2 Predominance diagram zones of thiosulfate and sulfite
图 2.亚硫酸根和硫代硫酸根存在的优势区域图

3.3 铁矿石浓度的影响

为了研究铁矿石浓度对无烟煤脱硫反应的影响，本实验也设计了 4 等级浓度水平的铁矿石脱硫实验，并且在部分实验中用 FeCl₃ 代替铁矿石。由表 2、表 3

可知，当单独使用铁矿石或 FeCl₃ 时，脱硫率随着铁矿石和 FeCl₃ 用量的增大而增大，这说明当铁矿石单独被用于脱硫时，铁矿石颗粒表面会生成少量的具有强氧化性的 Fe(OH)₃ 胶体以及具电子转移特性的 Fe(OH)₄⁻ 和 Fe(OH)₃⁻ 离子^[25-27]，在搅拌作用下这类铁矿石与无烟煤大量碰撞接触，使 Fe(OH)₃ 胶体和电子转移至无烟煤基体，然后实现无烟煤中硫的氧化和脱除。而当铁矿石和 NaOH 同时使用时，铁矿石表面的胶体和离子生成速度增大，因此初始脱硫率也相应增大。然而铁矿石和 NaOH 之间有交互作用：当 NaOH 不足时所生成的胶体和离子不足，进而导致脱硫反应速度下降。相反的，当 NaOH 过量时反应生成的 Fe(OH)₃ 胶体极易转化为 Fe(OH)₃ 沉淀而失去氧化活性，而被无烟煤吸附的大量 Fe(OH)₃ 会进一步阻碍脱硫反应的发生，导致脱硫率下降^[26]。由于 FeCl₃ 更易与 NaOH 反应生成 Fe(OH)₃ 沉淀，因此当采用 FeCl₃ 及 NaOH 脱硫时，后期脱硫率明显下降，使得脱硫率随时间延长而呈现 N 字形变化。

4 结论

(1) 利用铁矿石和 NaOH 对无烟煤进行湿法处理有一定的脱硫效果，其中使用 2g 铁矿石和 2gNaOH 对 2g 无烟煤进行湿法脱硫，通过 5 小时 500rpm 的搅拌处理可得到 43% 的脱硫率。

(2) 单独使用铁矿石或 NaOH 脱硫时，随着铁矿石或 NaOH 用量的增加以及处理时间的延长，脱硫率逐渐增大。单独使用铁矿石脱硫时，生成的 Fe(OH)₃ 胶体和 Fe(OH)₄⁻、Fe(OH)₃⁻ 离子，有助于实现无烟煤中不溶硫的氧化和脱除。

(3) 当铁矿石和 NaOH 同时用于脱硫时，铁矿石和 NaOH 之间的交互作用会影响 Fe(OH)₃ 胶体及 Fe(OH)₄⁻、Fe(OH)₃⁻ 离子的生成，进而影响脱硫反应的发生和进行，因此当 NaOH 不足或过量时都会降低脱硫反应速度。

(4) 当 FeCl₃ 和 NaOH 同时用于脱硫时，由于 FeCl₃ 与 NaOH 更易生成 Fe(OH)₃ 沉淀，因此脱硫率随时间延长全部呈现 N 字形变化趋势。

References (参考文献)

[1] He B. Discussion on sintering flue gas desulphurization technology in iron and steel plant[J]. Science Technology and Industry. 2009, (7); 3:100-102.
何宝. 钢铁工业烧结烟气脱硫技术的讨论[J]. 科技和产业, 2009, (7); 3: 100-102

[2] Liu ZJ, Zhang JL, Yang TJ. Research and development of sintering flue gas desulphurization technology. China Metallurgy.

- 2009, (19); 2:2-9.
刘征建, 张建良, 杨天钧. 烧结烟气脱硫技术的研究与发展[J]. 中国冶金, 2009, (19); 2: 2-9
- [3] Zhang YL, Wang WX. Energy strut and energy-saving in iron and steel industry[J]. *China Metallurgy*. 2006, (16); 10:1-2.
张有礼, 王维兴. 钢铁工业能源结构与节能[J]. 中国冶金, 2006, (16); 10:1-2.
- [4] Wu D, Wang SG, Shang KZ. Progress in research of acid rain in China[J]. *Arid Meteorology*. 2006, (2); 24:71-76.
吴丹, 王式功, 尚可政. 中国酸雨研究综述[J]. 干旱气象, 2006, (2); 24:71-76.
- [5] Ling DJ, Zhang JE, Ouyang Y. Advancements in research on impact of acid rain on soil ecosystem: a review[J]. *Soils*. 2007, (4); 39:514-521.
凌大炯, 章家恩, 欧阳颖. 酸雨对土壤生态系统影响的研究进展[J]. 土壤, 2007, (4); 39:514-521
- [6] Huang XH, Zhou Q, Ye YX. Effect of cerium on seed germination under acid rain stress[J]. *Journal of Rare Earths*. 2000, (18); 4:298-301.
- [7] Tsutomu K, Takuro M, Tatsuo N, Takeshi Y. Effect of simulated acid rain on deterioration of concrete[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2001; 130:1481-1486.
- [8] Demirbas A, Balat M. Coal Desulfurization via Different Methods[J]. *Energy Sources*. 2006, (-6); 541-551.
- [9] Liu K, Yang J, Jia J, Wang Y. Desulphurization of coal via low temperature atmospheric alkaline oxidation[J]. *Chemosphere*. 2008; 71(1):183-188.
- [10] Lolja SA. A model for alkaline removal of sulfur from a low-rank coal[J]. *Fuel Processing Technology*. 1999; 60(3): 185-194.
- [11] Mukherjee S, Borthakur PC. Chemical demineralization/desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions[J]. *Fuel*. 2001; 80(14):2037-2040.
- [12] Mukherjee S, Borthakur PC. Effect of leaching high sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur[J]. *Fuel*. 2003; 82(7):783-788.
- [13] Palmer SR, Hippo EJ, Dorai XA. Selective oxidation pretreatments for the enhanced desulfurization of coal[J]. *Fuel*. 1995; 74(2):193-200.
- [14] Podkrajsek B, Grgic I, Tursic J. Determination of sulfur oxides formed during the S(IV) oxidation in the presence of iron[J]. *Chemosphere*. 2002; 49(3):271-277.
- [15] Ratanakandilok S, Ngamprasertsith S, Prasassarakich P. Coal desulfurization with methanol/water and methanol/KOH[J]. *Fuel*. 2001; 80(13):1937-1942.
- [16] Jin YS, Jiang T, Yang YB, Li Q, Li GH, Guo YF. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching[J]. *J. Cent. South Univ. Technol*. 2006, (06):673-677.
- [17] Li W, Cho EH. Coal desulfurization with sodium hypochlorite[J]. *Energy and Fuels*. 2005; 19(2):499-507.
- [18] Borah D. Electron-transfer-induced desulfurization of organic sulfur from sub-bituminous coal[J]. *Energy and Fuels*. 2004; 18(5):1463-1471.
- [19] Borah D. Desulphurization of organic sulphur from coal by electron transfer process with Co²⁺ ion[J]. *Fuel Processing Technology*. 2005; 86(5):509-522.
- [20] Borah D. Desulfurization of Organic Sulfur from a Subbituminous Coal by Electron-Transfer Process with K₄[Fe(CN)₆][J]. *Energy & Fuels*. 2005; 20(1):287-294.
- [21] Borah D, Baruah MK. Electron transfer process: 1. Removal of organic sulphur from high sulphur Indian coal[J]. *Fuel*. 1999; 78(9):1083-1088.
- [22] Borah D, Baruah MK. Electron transfer process. Part 2. Desulphurization of organic sulphur from feed and mercury-treated coals oxidized in air at 50, 100 and 150°C[J]. *Fuel*. 2000; 79(14):1785-1796.
- [23] Buckley AN, Woods R. The surface oxidation of pyrite[J]. *Applied Surface Science*. 1987; 27(4):437-452.
- [24] Chen KY, Morris JC. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen[J]. *Environmental Science & Technology*. 2002; 6(6): 529-537.
- [25] Lin R, Spicer RL, Tungate FL, Davis BH. A study of the oxidation of ferrous hydroxide in slightly basic solution to produce [gamma]-FeOOH[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1996; 113(1-2):79-96.
- [26] Akiyama T. Interactions of ferric, and ferrous irons and organic matter in water environment[J]. *Geochem J*. 1973; 7:167-177.
- [27] Farokhi S, Nandibewoor S. Kinetic, mechanistic and spectral studies for the oxidation of sulfanilic acid by alkaline hexacyanoferrate (III)[J]. *Tetrahedron*. 2003, (59); 38:7595-7602.
- [28] Cai MF, Dang Z. Oxidation mechanism of pyrrhotite in laboratory conditions[J]. *J. Cent. South Univ. Technol*. 2005, (33); 11:11-14.
蔡美芳, 党志. 实验室条件下磁黄铁矿的氧化机理[J]. 华南理工大学学报, 2005, (33); 11:11-14.
- [29] An YL, Gao QY, Lv XL, Mao SC, Zong CY. Dynamical behavior and mechanism of oxidation of oxygen-sulfur compounds by hydrogen peroxide[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*. 2005, (34); 6:798-803.
安英莉, 高庆宇, 吕小丽, 毛善成, 宗春燕. 过氧化氢氧化硫氧化合物的动力学行为与机理[J]. 中国矿业大学学报, 2005(34);6:798-803.
- [30] Slagle D, Shah YT, Joshi JB. Kinetics of oxydesulfurization of upper freeport coal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development*. 1980, (19); 2:294-300.
- [31] Huggins FE. Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal[J]. *International Journal of Coal Geology*. 2002, (50); 1-4:169-214.