

# 华恒高硫煤硫分分布规律研究

孙铭阳, 崔广文, 王京发, 赵 辉

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**通过对汶南华恒高硫煤各粒级和密度级硫分进行测定分析,探讨了其硫分随粒度和密度的变化规律,利用 Design-Expert 软件,确定出试验煤样中黄铁矿硫分随粒度和密度变化规律的数学模型。利用该模型可以较准确地预测华恒高硫煤中不同密度级和粒度级的黄铁矿硫分,为确定高硫煤中黄铁矿解离粒度提供了新途径。

**关键词:**高硫煤;粒度;密度;分布规律;数学模型

中图分类号:TD94

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2013)05-0036-06

## The Sulfur Distribution Regularities of Huaheng High Sulfur Coal

Sun Mingyang, Cui Guangwen, Wang Jingfa, Zhao Hui

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qindao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** In this paper, the sulfur distribution regularities in different particle size fractions and density classes of Huaheng high sulfur coal were studied by determining and analysing every kind of sulfur content. Then by using Design-Expert software, the mathematical model of pyritic sulfur distribution regularities was set up. The study shows that this mathematical model can be used to figure out relatively accurate prediction results and provide a new method to determine the comminution size for liberating the pyritic in the high sulfur coal.

**Key words:** high sulfur coal; particle size; density; distribution regularity; mathematical model

我国煤炭资源中硫分大于 2% 的中高硫煤和高硫煤约占煤炭资源总量 14%<sup>[1-2]</sup>。研究高硫煤中硫分的分布规律可以为高硫煤洗选脱硫方法的确定提供理论依据,有利于高硫煤的合理综合利用<sup>[3-5]</sup>。

煤中硫分分布受密度和粒度的影响,尤其是黄铁矿硫,由于黄铁矿的密度和硬度与煤基质本身的密度相差较大,使得黄铁矿硫在不同密度和粒度中分布不同。一般来讲,煤密度越大黄铁矿硫含量越高,密度越低有机硫含量越高,对于相同密度级往往大粒级中黄铁矿含量更多<sup>[6]</sup>。本研究的目的是找出华恒高硫煤中的这些规律,并通过数学模型给出黄铁矿硫随粒度和密度分布的定量描述。

## 1 试验条件和方法

试验煤样取自汶南华恒高硫煤。通过对原煤进行工业分析和各种硫分的测定,得到原煤的基础分析数据(质量含量),其中原煤灰分为 38.89%,水分为 2.21%,全硫为 3.00%,黄铁矿硫为 2.09%,硫酸盐硫为 0.09%,有机硫为 0.82%。对煤样进行大筛分和浮沉试验,大筛分将煤样共分为 50~100 mm, 25~50 mm, 13~25 mm, 6~13 mm, 3~6 mm, 0.5~3 mm 和小于 0.5 mm 七个粒级,分别对除了 50~100 mm 的所有粒级进行浮沉试验,各粒级分别获得大于 1.8 g/cm<sup>3</sup>, 1.6~1.8 g/cm<sup>3</sup>, 1.5~1.6 g/cm<sup>3</sup>, 1.4~1.5 g/cm<sup>3</sup>, 1.3~1.4 g/cm<sup>3</sup> 和小于 1.3 g/cm<sup>3</sup> 共六个密度级<sup>[7-8]</sup>。然后对各粒度级和密度级的灰分、水分、全硫、黄铁矿

收稿日期:2013-04-10

基金项目:山东科技大学研究生创新基金项目(YCB120165)

作者简介:孙铭阳(1987—),男,山东诸城人,硕士研究生,主要从事资源综合利用研究。E-mail: www.smy.cool@163.com

硫、硫酸盐硫和有机硫进行测定和计算,获得原始实验数据。其中,测总硫使用 HZDL-8 自动测硫仪,测硫范围为 0~99.99%,分辨率为 0.001%。灰分和水分按照国标 GB212-2008 煤的工业分析方法来进行测定,硫酸盐硫和黄铁矿硫按照国标 GB/T 215—2003 煤中各种形态硫的测定方法来进行测定。

## 2 试验结果和数据分析

用 Excel, Expert-design 等软件对数据进行分析 and 处理,获得实验用煤样中各种硫分随粒度和密度的分布规律以及相应黄铁矿硫的数学模型。Design-Expert 是美国 Stat-Ease 公司开发的实验设计软件系统,其中的响应面分析和优化功能被广泛用于实验设计和寻找最优化条件<sup>[9-11]</sup>。利用 Central Composite Design 响应面设计方法来确定黄铁矿硫分随粒度和密度分布规律的数学模型。需要说明的是,由于不能获得在该实验设计条件下粒度和密度对应的全部黄铁矿硫分,所以本文的试验设计方法并不是真正意义上的 Central Composite Design 试验设计方法,但是这不妨碍尝试采用该实验设计方法来研究黄铁矿硫分随粒度和密度的分布规律,进而得到这种分布规律的数学模型。

### 2.1 各种硫分随粒度的变化规律

试验煤样经大筛分后灰分、全硫、黄铁矿硫和有机硫随粒度的变化曲线如图 1 所示。在对大于 50 mm 粒度进行人工选矸时,发现该粒度中大部分颗粒为矸石,密度较大。由图 1 也可以看出煤中灰分随粒度的增加呈现增大的趋势,其中大于 50 mm 粒度的灰分在 65% 以上,可见大于 50 mm 粒度的含煤率不高,这是因为矸石硬度较大,与煤相比不易破碎。所以,在大于 50 mm 粒度中主要以矸石为主,导致大于 50 mm 粒度的灰分达到 65% 以上。观察全硫和黄铁矿硫随粒度的变化曲线,发现两条曲线的最高值出现在 40~50 mm 之间,其中:超过 25% 的全硫和超过 31% 的黄铁矿硫都集中在 25~50 mm 粒度中;最低全硫分和黄铁矿硫分则分别出现在小于 0.5 mm 级和 0.5~3 mm 级中。原因是黄铁矿硬度较大,在大粒度中存在较多,在小粒度中存在较少。而有机硫则呈现出随粒度增大逐渐减少的趋势,原因是有机硫中的硫原子主要以共价键的形式与碳原子结合在一起而存在于煤基质<sup>[12-13]</sup>,而由灰分与粒度的关系曲线可以看出,粒度越大灰分越高,煤基质所占的质量百分比就越小,从而导致大粒度的有机硫也就越少。

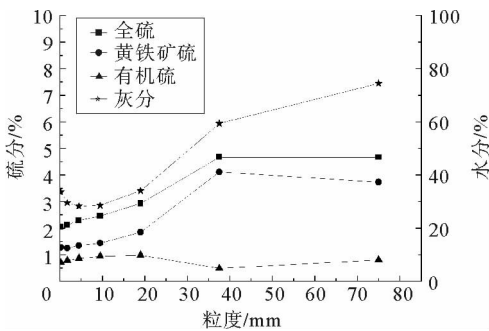


图 1 煤的灰分、全硫、黄铁矿硫和有机硫随粒度变化图

Fig. 1 Distribution of ash, total sulfur, pyrite sulfur and organic sulfur with the change of particle size

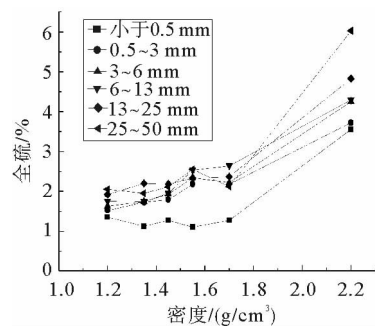


图 2 各粒度全硫随密度变化图

Fig. 2 Total sulfur distribution with the change of density for different particle size fractions

### 2.2 各种硫分随密度的变化规律

从图 2 可以看出,粒度大于 0.5 mm 的华恒高硫煤中的全硫随密度呈增加的趋势,但到 1.6~1.8 g/cm<sup>3</sup> 密度级增加趋势减缓,在 25~50 mm 粒度中全硫含量甚至低于上一个密度级。黄铁矿硫在大于 0.5 mm 粒度中随密度也呈增加趋势,但到 1.6~1.8 g/cm<sup>3</sup> 密度级各个粒度中的黄铁矿硫分普遍小于上一个密度级,如图 3 所示。贵州六枝矿区和山东兖州矿区高硫煤的硫分与密度的关系也呈现这种趋势<sup>[14]</sup>,这与很多矿区高硫煤硫分随密度的增大而一直增大有所不同<sup>[15-17]</sup>。

从图 4 中可以看出,各粒度级中有机硫分随密度的增大呈现降低的变化趋势。高硫煤样中 0.5~50 mm 粒

级中的小于  $1.6 \text{ g/cm}^3$  和  $1.8 \text{ g/cm}^3$  两个密度的平均有机硫分别为  $1.34\%$  和  $1.31\%$ ，因此，从理论上说  $0.5 \sim 50 \text{ mm}$  的粒度通过重选方法不可能得到硫分小于  $1.3\%$  的精煤。

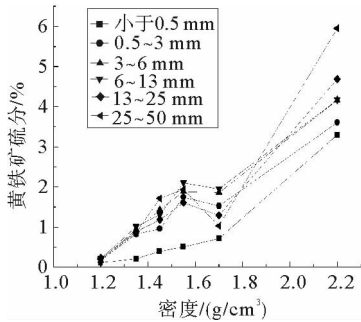


图 3 各粒级黄铁矿硫随密度变化图

Fig. 3 Pyrite sulfur distribution with the change of density for different particle size fractions

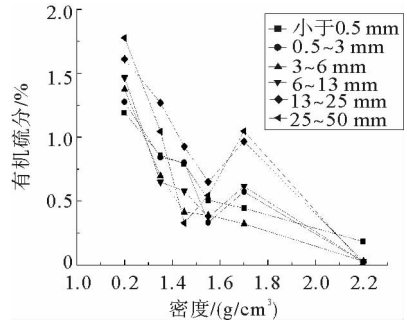


图 4 各粒级有机硫随密度变化图

Fig. 4 Organic sulfur distribution curves with the change of density for different particle size fractions

### 2.3 黄铁矿硫随粒度和密度分布规律数学模型的确定

各粒度级和密度级中黄铁矿硫分的分布情况如表 1 所示。

表 1 煤中黄铁矿硫在各密度级和粒度级中的分布表

Tab. 1 The distribution of pyrite sulfur for different particle size and density

密度 / ( $\text{g/cm}^3$ )	粒度 / mm					
	小于 0.5	0.5~3	3~6	6~13	13~25	25~50
小于 1.3	0.11	0.17	0.17	0.21	0.23	0.19
1.3~1.4	0.21	0.82	0.94	1.01	0.88	0.86
1.4~1.5	0.40	0.96	1.43	1.31	1.19	1.72
1.5~1.6	0.50	1.75	1.89	2.10	1.60	1.94
1.6~1.8	0.71	1.53	1.86	1.95	1.29	1.03
大于 1.8	3.29	3.61	4.16	4.17	4.69	5.96

根据表 1 做出黄铁矿硫分随粒度和密度分布的三维柱状图如图 5 所示。把数学模型函数图象与该柱状图进行对比分析，可定性检验数学模型与实测值的拟合程度。

利用 Design-Expert 软件中的 Central Composite Design 试验设计方法来确定出黄铁矿硫随粒度和密度变化的数学模型。响应值选取大于  $1.8 \text{ g/cm}^3$ ,  $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ ,  $1.5 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ , 小于  $1.3 \text{ g/cm}^3$  四个密度级和  $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ ,  $6 \sim 13 \text{ mm}$ ,  $25 \sim 50 \text{ mm}$  三个粒度级对应的黄铁矿硫分以及粒度  $6 \sim 13 \text{ mm}$  和密度  $1.4 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$  对应的黄铁矿硫分，变量即为对应的粒度  $A$  和密度  $B$ ，分别取各粒度级和密度级的中间值。实验设计所用数据如表 2 所示。

需要指出的是，由于煤的硬度和脉石的泥化

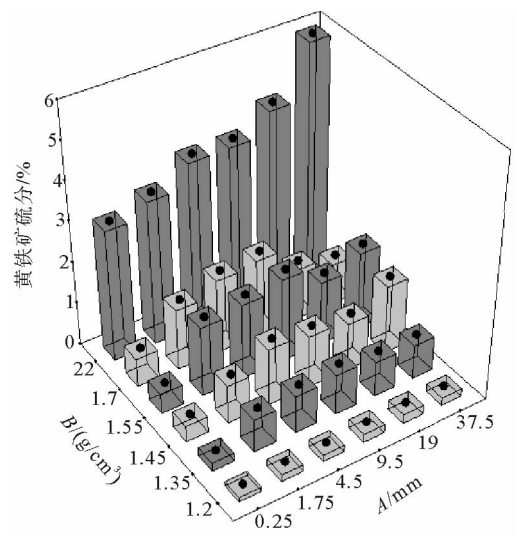


图 5 黄铁矿硫在各密度及粒度级中的分布图

Fig. 5 The distribution of pyrite sulfur for different particle size and density

程度等会对小于 0.5 mm 粒级的硫分产生较大影响,因此所选用的数据不包括小于 0.5 mm 粒级的硫分,而求得的数学模型也主要用来预测大于 0.5 mm 各粒级和密度级的硫分。

通过对比线性模型、2FI 模型、二次方程式模型、三次方程模型、四次方程模型对黄铁矿硫分布规律的拟合程度,并考虑降低函数代数式的复杂程度,最后确定的数学模型是包括  $A, B, AB, A^2, B^2, A^2B, AB^2, B^3, A^2B^2, AB^3$  项的简化四次方模型。

表 2 实验设计数据表

Tab. 2 Data table for expert design

编号	粒度/mm	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	黄铁矿硫/%
1	1.75	1.20	0.17
2	1.75	1.55	1.75
3	1.75	1.70	1.53
4	1.75	2.20	3.61
5	9.50	1.20	0.21
6	9.50	1.55	2.10
7	9.50	1.70	1.95
8	9.50	2.20	4.17
9	37.50	1.20	0.19
10	37.50	1.55	1.94
11	37.50	1.70	1.03
12	37.50	2.20	5.96
13	9.50	2.20	4.17

表 3 简化的四次方模型偏差平方和分析表

Tab. 3 Reduced quartic model analysis of partial sum of squares

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob>F	
模型	34.210	10	3.420	21.570	0.0451	Significant
A-粒度	0.370	1	0.370	2.350	0.2648	
B-密度	0.170	1	0.170	1.090	0.4056	
AB	0.260	1	0.260	1.610	0.3321	
A <sup>2</sup>	0.100	1	0.100	0.660	0.5022	
B <sup>2</sup>	0.340	1	0.340	2.120	0.2826	
A <sup>2</sup> B	0.011	1	0.011	0.070	0.8167	
AB <sup>2</sup>	0.820	1	0.820	5.200	0.1502	
B <sup>3</sup>	1.540	1	1.540	9.740	0.0891	
A <sup>2</sup> B <sup>2</sup>	0.051	1	0.051	0.320	0.6287	
AB <sup>3</sup>	0.440	1	0.440	2.750	0.2390	
残差	0.320	2	0.160			
Cor Total	34.530	12				

表 4 简化的四次方模型置信度分析表

Tab. 4 Reduced quartic model confidence analysis

因素	参数估计	自由度	标准偏差	95%置信下限	95%置信上限	显著因素
Intercept	1.70	1	0.49	-0.39	3.79	
A	-0.83	1	0.54	-3.16	1.50	8.66
B	-1.34	1	1.28	-6.84	4.17	65.70
AB	-2.30	1	1.81	-10.09	5.49	68.49
A <sup>2</sup>	-0.85	1	1.04	-5.33	3.64	6.51
B <sup>2</sup>	0.97	1	0.67	-1.89	3.83	7.86
A <sup>2</sup> B	-0.26	1	1.00	-4.57	4.04	13.74
AB <sup>2</sup>	1.65	1	0.72	-1.46	4.76	8.83
B <sup>3</sup>	3.93	1	1.26	-1.49	9.35	60.13
A <sup>2</sup> B <sup>2</sup>	0.85	1	1.51	-5.63	7.33	17.61
AB <sup>3</sup>	3.00	1	1.81	-4.78	10.79	64.19

从表 3 和表 4 可以看出,密度对黄铁矿硫分的影响要大于粒度,而粒度和密度的交互作用对黄铁矿硫分的影响最大。最后,给出黄铁矿硫分随粒度和密度变化规律的数学模型。

以实际因素值表示:

$$S_p = -32.92745 - 4.52969A + 59.30195B + 8.31734AB + 0.016151A^2 - 34.71605B^2 - 0.019764A^2B - 4.96176AB^2 + 6.94332B^3 + 5.55938 \times 10^{-3}A^2B^2 + 0.97006AB^3 \quad (1)$$

其中: $S_p$ —黄铁矿硫分; $A$ —粒度,mm; $B$ —密度,g/cm<sup>3</sup>。

式(1)对应的三维响应面即为黄铁矿硫随粒度和密度分布规律的三维函数图象,如图 6 所示。可以看

到,黄铁矿硫分随粒度和密度的增大基本呈现增大的趋势,在 1.6~1.8 g/cm<sup>3</sup> 密度级上有所下降,符合图 5 中黄铁矿硫分随密度和粒度的变化趋势。

利用数学模型(1)预测得到的各粒级和密度级所对应的黄铁矿硫分如表 5 所示(预测时采用各粒级和密度级的中间值)。

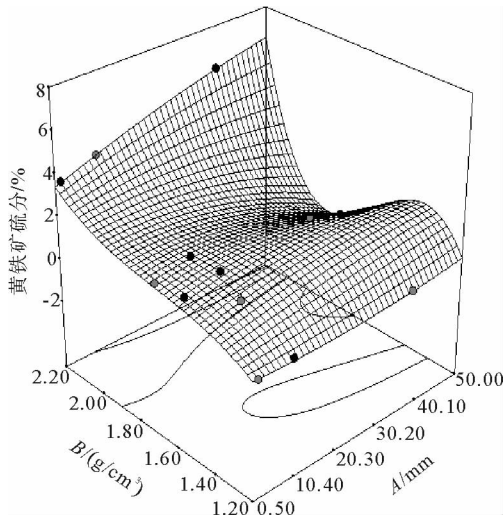


图 6 黄铁矿硫随粒度和密度分布规律的三维曲面

Fig. 6 3D surface of pyrite sulfur distribution regularities for different particle size and density

表 5 由数学模型预测的各粒级和密度级的黄铁矿硫分表  
Tab. 5 Prediction results of pyrite sulfur for different particle size and density with the mathematical model

密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	粒度/mm				
	0.5~3	3~6	6~13	13~25	25~50
小于 1.3	0.21	0.17	0.11	0.07	0.20
1.3~1.4	1.02	1.13	1.31	1.61	1.98
1.4~1.5	1.33	1.47	1.69	2.00	2.18
1.5~1.6	1.53	1.66	1.85	2.06	1.88
1.6~1.8	1.73	1.80	1.89	1.86	1.08
大于 1.8	3.59	3.81	4.19	4.86	5.95

对比表 1 和表 5 可以看出,得到的数学模型对于黄铁矿硫分随粒度和密度的变化趋势能够较好地拟合,但只是选择了一部分实验数据来建立的数学模型,在离这部分实验数据较远的位置上,预测值与实测值之间可能还存在一定程度的偏差。

### 3 结论

1)分析了汶南华恒高硫煤中的黄铁矿硫、有机硫、全硫随粒度和密度的变化规律,为分选得到一定硫分要求的精煤,确定合适的脱硫方法提供了理论依据。

2)根据试验测得的华恒高硫煤各粒级和密度级黄铁矿硫分数据,利用 Design-Expert 实验设计软件得到了华恒高硫煤中黄铁矿硫随粒度和密度分布规律的数学模型(式(1)),并获得了可供参考的预测值。该模型中密度对黄铁矿硫的影响要远大于粒度,而粒度和密度的交互作用对黄铁矿硫的影响最大。

3)分析该数学模型在低密度段黄铁矿硫分随粒度的变化规律,可以为确定煤中黄铁矿的解离粒度提供参考。

4)高硫煤中黄铁矿硫的分布是多种因素综合作用的结果,很难找到一个数学模型来准确描述这种分布规律,再加上测黄铁矿硫分的实验误差以及研究中数据的选择等原因都会影响到数学模型的确定及数学模型的准确性,因此本研究所获得的数学模型存有一定程度的误差是可以理解的。下一步将从优化实验数据的选择和减小测黄铁矿硫分的误差两方面入手进一步提高数模型的准确度和实用性。

5)不同地区不同矿井所产的煤中,黄铁矿硫的分布规律虽然符合随粒度和密度的增大而增大的趋势,但是还存在不同程度的差异,因此很难找到一个数学模型能同时描述两种以上煤中黄铁矿硫的分布规律,本研究得到的数学模型是针对汶南华恒高硫煤所建立的。

### 参考文献:

[1]谢广元,欧泽深.煤炭洗选脱硫研究[J].中国矿业大学学报,1999,28(5):502-505.

Xie Guangyuan, Ou Zeshen. Research on coal washing desulfurization[J]. Journal of China University of Mining & Techno-

- logy,1999,28(5):502-505.
- [2]蔡昌凤,徐建平.高硫煤脱硫可行性评价体系的研究与应用[J].煤炭学报,2003,28(4):423-427.  
Cai Changfeng,Xu Jianping. Study and application on feasibility evaluation systems for desulfurization of high-sulfur coal. [J]. Journal of China Coal Society,2003,28(4):423-427.
- [3]张建强,刘静,刘炯天,等.滇东北地区高硫煤脱硫试验研究[J].煤炭技术,2008,27(1):120-122.  
Zhang Jianqiang,Liu Jing,Liu Jiongtian,et al Investigation of high-sulfur coal desulphurization in northeast of yunnan province[J]. Coal Technology,2008,27(1):120-122.
- [4]李成峰,任建勋,杜美利.煤脱硫技术研究进展[J].煤炭技术,2004,23(3):83-85.  
Li Chengfeng,Ren Jianxun,Du Meili. Development on coal desulfurization technology[J]. Coal Technology,2004,23(3):83-85.
- [5]陶有俊,高敏,左永升,等.中梁山煤强化重力分选脱硫试验研究[J].煤炭科学技术,2006,34(8):66-69.  
Tao Youjun,Gao Min,Zuo Yongsheng,et al. Study on intensified special gravity separation of desulfurization for Zhongliangshan coal[J]. Coal Science and Technology,2006,34(8):66-69.
- [6]Cui G W, Sun M Y, Li Y J, et al. A brief analysis of coal desulfurization before combustion [J]. Advanced Materials Research,2012,512-515:2477-2481.
- [7]杨小平.重力选煤技术[M].北京:冶金工业出版社,2012:6-32.
- [8]谢广元.选矿学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2001:275-280.
- [9]陶有俊,赵跃民.强化重力场中细粒煤脱硫研究[M].徐州:中国矿业大学出版社,2007:121-140.
- [10]陶有俊,符东旭,陶东平,等.复合物理力场中细粒煤脱硫研究[J].煤炭学报,2005,30(4):497-501.  
Tao Youjun,Fu Dongxu,Tao Dongping,et al. Research on desulfurization of fine coal under compounding the physics force field[J]. Journal of China Coal Society,2005,30(4):497-501.
- [11]Honaker R Q, Das A. Ultrafine coal cleaning using a centrifugal fluidized-bed separator[J]. Coal Preparation,2004,24(1):1-18.
- [12]王力,刘泽常.煤的燃前脱硫工艺[M].北京:煤炭工业出版社,1996:94-103.
- [13]瞿建威,杨洪英,巩恩普.煤中硫的赋存特征及微生物脱硫[J].选煤技术,2004(1):4-8.  
Zi Jianwei,Yang Hongying,Gong Enpu. Sulfur occurrence forms in the coal and biological desulfurization[J]. Coal Technology,2004(1):4-8.
- [14]徐建平.高硫煤脱硫可行性研究[J].煤炭科学技术,2001,29(1):28-32.  
Xu Jianping. Feasibility study for high sulfur coal desulfurization[J]. Coal Science and Technology,2001,29(1):28-32.
- [15]陶有俊,高敏,何青松,等.南桐细粒高硫煤的分布特性及脱硫试验研究[J].煤炭科学技术,2005,33(7):42-48  
Tao Youjun,Gao Min,He Qingsong,et al. Research on distribution features and desulphurization test of Nantong high sulfur fine coal[J]. Coal Science and Technology,2005,33(7):42-48.
- [16]丁华琼,熊振涛,李延峰,等.滇东北高硫煤的TBS干扰床脱硫试验研究[J].煤炭工程,2010(7):86-89.  
Ding Huaqiong,Xiong Zhentao,Li Yanfeng,et al. Study of TBS separating northeast Yunnan's coal to reduce pyrite[J]. Coal Engineering,2010(7):86-89.
- [17]陶有俊,陶秀祥,张翠玉.南桐细粒煤离心重力分选脱硫试验研究[J].中国矿业大学学报,2009,37(5):600-603.  
Tao Youjun,Tao Xiuxiang,Zhang Cuiyu. An experimental study of desulphurization for Nantong fine coal under a centrifugal gravity field[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2009,37(5):600-603.

(责任编辑:吕海亮)