

文章编号:0253-9993(2013)09-1656-06

高硫炼焦煤介电性质研究

蔡川川¹,张明旭²,闵凡飞²,樊勇³,葛涛¹,马祥梅¹,杜传梅¹

(1.安徽理工大学 地球与环境学院,安徽 淮南 232001;2.安徽理工大学 材料科学与工程学院,安徽 淮南 232001;3.电子科技大学 电子工程学院,四川 成都 610054)

摘要:为确定典型高硫炼焦煤种在不同条件下的电磁特性,获知其波能吸收频率范围,为微波脱硫条件选择提供依据,利用传输反射法在0.2~18.0 GHz频率范围内扫频测定山西高硫炼焦煤介电常数,考察密度、粒度、矿物质等影响因素。结果表明,原煤介电常数实部 ϵ' 随频率的增大略有下降,虚部 ϵ'' 随频率的增大先减小后增大,在15.619 GHz达到峰值;损耗角正切 $\tan\sigma$ 在15.664 GHz处有峰值;煤中高岭石含量增加, ϵ' 、 ϵ'' 均增大,方解石对介电性质基本没有影响,石英介于二者之间;在0.2~10.0 GHz, ϵ' 随粒度的增大而增大, ϵ'' 随粒度的增大而降低。密度大于1.8 g/cm³的煤样, ϵ' 、 ϵ'' 明显高于其他密度级煤样,灰分高的煤样介电常数高于灰分低的煤样。

关键词:微波;高硫炼焦煤;介电常数**中图分类号:**TQ531.3 **文献标志码:**A

Study on the dielectric properties of coking coal with high sulfur content

CAI Chuan-chuan¹, ZHANG Ming-xu², MIN Fan-fei², FAN Yong³, GE Tao¹, MA Xiang-mei¹, DU Chuan-mei¹

(1. School of the Earth and Environmental, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 3. School of Electronic Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: In order to determine the electromagnetic characteristics of high sulfur coking coal under different conditions, to learn the wave absorbing frequency range and provide a theoretical base for the selection of coal desulfurization conditions by microwave radiation, the reflection transmission method was used to measure the permittivity of coking coal with high sulphur rate in Shanxi by scanning in the frequency range between 0.2~18.0 GHz. The effects of separation density, grain size and mineral content were investigated. The results show that the real part ϵ' of the coal's permittivity decreases slightly with the increase of the frequency, and ϵ'' decreases first then increases and achieve maximum value on 15.619 GHz. Peak of $\tan\sigma$ appears on 15.664 GHz. When the kaolinite content in coal increases, ϵ' and ϵ'' increase accordingly. The calcite basically has no influence on dielectric properties, and quartz is between these two. In the range of 0.2~10.0 GHz, ϵ' becomes larger with the grain size increasing, and ϵ'' becomes smaller. For the coal sample with density above 1.8 g/cm³, ϵ' and ϵ'' are clearly higher than coal sample with other density level. In addition, the dielectric constant of coal sample with high ash content is higher than coal sample with low ash content.

Key words: microwave; high sulphur coking coal; dielectric constant

炼焦煤是我国稀缺煤种^[1],残留在煤焦中的硫会使钢铁热脆,同时降低高炉的生产能力。微波是波长在1 m(不含1 m)~1 mm的电磁波,微波辐照可

加速化学反应速率^[2]。在理论和技术方面微波辐照除煤中硫都已被证实是可行的^[3],煤微波辐照脱硫是基于微波的穿透性和微观靶向能量作用。在

给定微波频率和微波场强的条件下,煤吸收功率 P 与其复介电常数的虚部 ϵ'' (代表介质损耗)成正比^[3]。

$$P = 55.63 \times 10^{-12} f E^2 \epsilon'' \quad (1)$$

式中, f 为频率; E 为电磁场强度。

可见,选择某一特征的微波频率是脱硫的关键,对煤介电性质及其差异性的研究是煤微波脱硫的基础。在微波频率下,电介质损耗的产生是由于随着频率的增加,分子固有电矩的转向极化逐渐落后于外场的变化,此时,介电常数取复数形式,即

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

式中, ϵ_r 为介电常数; ϵ' 为介电常数的实部; $j = \sqrt{-1}$ 。

损耗角为

$$\tan \sigma = \epsilon''/\epsilon' \quad (3)$$

德拜(P. Debye)认为极化弛豫可分解为一些 $\exp(-t/\tau)$ 类型的单元过程,由弛豫时间 τ 来表征。

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2 \tau^2) \quad (4)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (5)$$

其中, ω 为频率; ϵ_s 为静态介电常数; ϵ_∞ 为光频介电常数。当 $\omega=0 \sim \infty$ 时, ϵ' 随频率的升高而下降,同时虚部出现极大值,其条件为: $\omega=1/\tau$ ^[4]。

周良筑^[5]在 2 470 ~ 2 540 MHz 频率范围内研究了煤和浸提剂的介电性质,研究表明,与大多数浸提剂相比,煤的介电参数要低很多,添加浸提剂有助于提高微波脱硫效率。徐宏武^[6]采用并联谐振法在 1 MHz 和 160 MHz 对我国多处煤岩电性参数进行了研究,认为大部分煤和煤层围岩的相对介电常数随着测试频率的升高而减小。冯秀梅等^[7]研究了微波场中无烟煤和烟煤的介电性质,结果表明,无烟煤的介电常数大于烟煤,这是由于煤的变质程度越大,自由

电子数量越多,且其活动性越强,介电常数就越大。而 Marland 等^[8]采用圆形谐振腔法研究了部分英国煤的介电性质,发现随变质程度的增大,煤样介电常数下降,这是由于低变质程度的煤样含水分较多。Gianutini 等^[9]研究发现,在 200 ~ 400 kHz,不同煤阶煤的介电常数均随温度的升高略有升高,只是无烟煤在高于 300 kHz 后增加较快。Nelson 等^[10]研究了煤粉介电性质与频率的变化规律,指出煤粉介电常数随频率的增加而规律地降低,且与密度有对应关系。

已有煤炭介电性质研究主要集中在煤不同的变质程度对介电性质的影响,研究对象主要为无烟煤、褐煤,针对高硫炼焦煤的研究较少;研究手段多为固定频率研究,这使得对于介电常数随频率变化的规律总结有一定局限性。

国内外学者在利用微波手段脱除煤中硫组分方面开展了大量的实验研究,总结了外加条件对微波脱硫效率的影响规律^[11],部分学者将微波手段和其他手段联合使用,以提高脱硫效率^[12]。但以上研究主要是通过宏观实验手段来研究微波对煤炭脱硫的作用,而通过研究煤炭介电性质,从微观角度分析煤炭对微波频率响应规律的较少。针对炼焦煤开展研究,在微波频段扫频测定煤样的介电性质,可以为微波脱硫实验的微波频段选择提供一定的理论参考。

1 实验

1.1 煤样来源与性质分析

煤样采自山西焦煤集团新峪选煤厂入洗原煤。工业分析以及元素分析结果见表 1,全硫及各形态硫的分析结果为: $S_{s,d} = 0.21\%$, $S_{p,d} = 0.92\%$, $S_{o,d} = 1.55\%$, $S_{t,d} = 2.68\%$ 。

表 1 新峪原煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Xinyu coal sample

工业分析				元素分析				%
M_{ad}	V_d	A_d	FC_d	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	O_{daf}^*	
1.03	27.81	18.02	54.17	84.21	4.45	1.52	6.55	

注: * 表示由差减法获得。

1.2 介电特性测试

测试样品制备:原煤采样后经空气干燥,破碎至 0.2 mm,密封保存,用于测试介电性质。

取 6 ~ 13 mm 粒度级原煤通过实验室浮沉实验得到不同密度级煤样。各密度级煤样的工业分析结果见表 2。

取精煤样分别通过 14 目、20 目、40 目、60 目、

120 目、200 目、325 目圆孔筛,制得不同粒度级煤样。

以 $<1.3 \text{ g/cm}^3$ 低灰精煤作基准,分别加入质量分数为 5% 的矿物质,充分搅拌混合均匀,制得不同矿物质含量的煤样。

所有样品密封保存待测。测试前将煤和石蜡按质量比 1 : 1 来配料,在水浴锅 70 °C 下加热,混匀,再

干压成外径7 mm、内径3.04 mm、厚2 mm的同轴圆环待测样。

表2 各密度级煤样工业性质

Table 2 Industrial property of coal with different density intervals

煤样密度/(g·cm ⁻³)	$M_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$A_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$
<1.3	1.01	18.36	4.86	75.77
1.3~1.4	0.99	17.24	11.46	70.31
1.4~1.5	0.98	15.71	17.20	66.11
1.5~1.6	0.89	15.55	27.31	56.25
1.6~1.7	0.92	15.29	34.87	48.92
1.7~1.8	0.92	17.31	37.04	44.73
>1.8	0.75	18.29	36.71	43.83

测试方法:采用传输反射法测定煤样的介电常数,该方法是将待测试样的波段作为传输系统的一部分来测量其特性参量,煤样颗粒和石蜡的一段波导,构成一有耗二端口网络,通过网络分析仪测量该网络的散射参数,输入计算机,通过测量软件计算,即可获得被测材料的介电常数^[7]。

测试系统:测试工作在电子科技大学电子工程学院完成,测试频率为0.2~18 GHz,温度为20 °C,测试仪器为Agilent E8363A矢量网络分析仪。

2 测试结果及分析

2.1 原煤介电性质

按照1.2节所述的方法测定原煤的 ϵ' , ϵ'' ,按照式(3)计算 $\tan \sigma$,以频率(GHz)为横坐标,分别以 ϵ' , ϵ'' , $\tan \sigma$ 为纵坐标作图(图1)。

由图1可知,在200~900 MHz, ϵ' 随频率的增加直线下降,这是由于测试过程中煤样受热,煤样中的水分迅速降低(水的 ϵ' 一般在70以上^[13])。在1~4 GHz, ϵ' 起伏变化,这可能是由一些高 ϵ' 的挥发性物质挥发引起。4 GHz之后, ϵ' 趋于稳定,保持在5.2附近,随频率的增加略有下降,属于弛豫型电介质,这和Ginutini等^[9]在10³~10⁷ Hz研究煤的介电性质时得出的结论一致,与吕少林^[14]、冯秀梅^[7]等研究结果也一致,也符合一般电介质变化规律^[15]。

原煤 ϵ'' 随频率的增加先减小后增大,在15.619 GHz达到峰值0.462,说明该频率处介电损耗最大,所吸收微波转化热能也最多。 $\tan \sigma$ 的变化规律和 ϵ'' 基本一致,其数值均大于10⁻²,可视为有损介质^[15],在15.664 GHz处取得最大值0.093。

2.2 矿物质对介电性质的影响

为研究煤中矿物质含量对煤样介电性质的影响,对原煤煤样所含矿物质种类进行测定。原煤破碎后

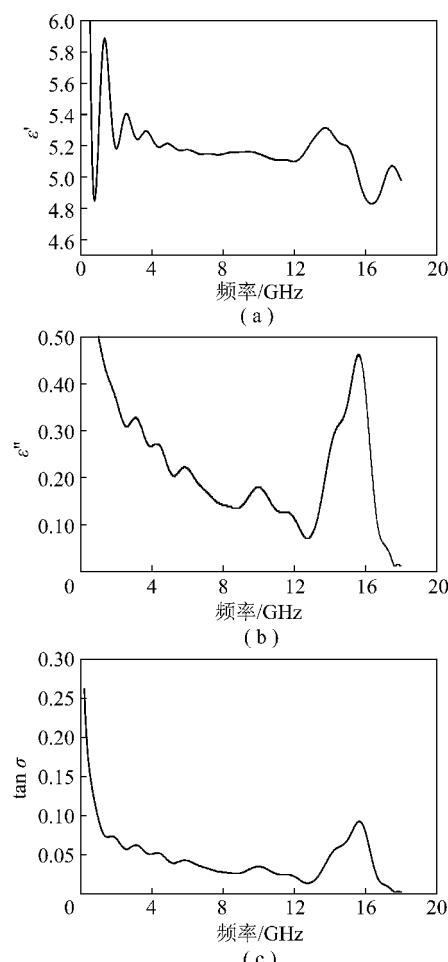


图1 原煤介电性质

Fig. 1 Dielectric properties of raw coal

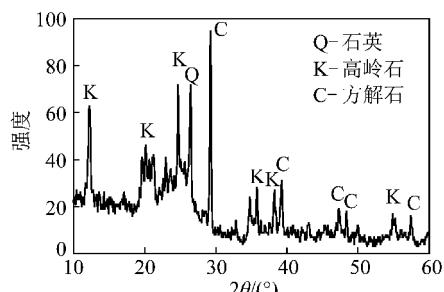


图2 原煤XRD图谱

Fig. 2 XRD spectrum of raw coal

过200目筛,进行XRD测试,测试仪器为LabX XRD-6000型X射线衍射仪,陶瓷X光管,Cu靶,管压50 kV,管流60 mA,采用垂直测角仪型;步进式扫描,步进角度0.000 1°。图2为原煤XRD图谱,根据参考文献[16]分析图谱可知,原煤矿物质种类主要包括高岭石、石英和方解石,相对含量分别为:高岭石41.02%、石英24.68%、方解石12.75%、黄铁矿2.14%,并含有少量石膏和铁白云石。

不同矿物质含量煤样的介电常数测试结果如图3所示。

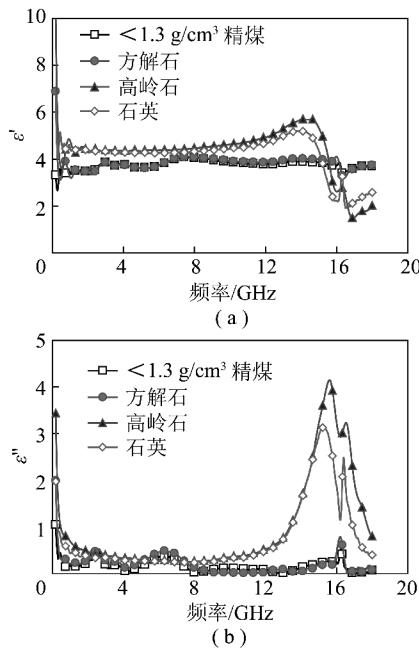


图3 矿物质对介电性质的影响

Fig. 3 The influence on dielectric property of coal by minerals

方解石对于样品的介电性质影响不大,其 ϵ' , ϵ'' 曲线基本和基准煤样一致。高岭石的加入使煤样介电常数实部和虚部均有较大增加,虚部增大幅度大于实部。曲线峰值及其对应频率见表3。 ϵ' , ϵ'' 在15 GHz附近达到峰值,以最高峰值计算: ϵ' 增加42%, ϵ'' 增大到底物的7倍多,且最高峰对应的频率向低频方向移动。文献[17]表明,不同实验条件下,高岭石的介电常数在28.29~49.14,远高于精煤的介电常数,所以高岭石含量增加使介电常数升高。石英对煤样介电性质的影响介于高岭石和方解石之间。

表3 矿物质对介电常数峰值的影响

Table 3 Influence of minerals on the peak of dielectric property

介电常数	$<1.3 \text{ g/cm}^3$ 精煤(基准)	基准+ 方解石	基准+ 高岭石	基准+ 石英
ϵ' 峰值	4.00	4.02	5.68	5.19
ϵ' 峰对应频率/GHz	13.372	14.217	14.507	14.173
ϵ'' 峰值	0.53	0.77	4.17	3.16
ϵ'' 峰对应频率/GHz	16.240	16.203	15.58	15.308

2.3 粒度对介电性质的影响

不同粒度级煤样介电性质测试结果如图4所示。不同粒度级精煤的 ϵ' 在3~5,频率在0.2~10.0 GHz时, ϵ' 基本随粒度的增大而增大,这是由于煤样在制成测试样品时,粗颗粒煤样的空隙率较大。徐龙君等^[18]研究表明,煤的介电常数随其孔体积和

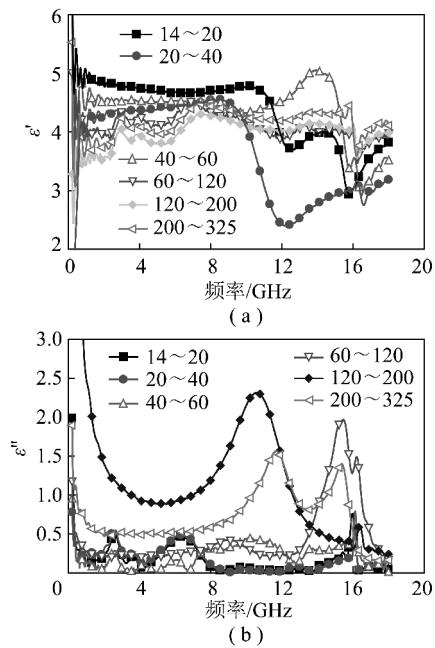


图4 各粒度级煤样的介电性质

Fig. 4 Dielectric property of the coal sample with different grain size

孔隙率的增大,具有增大的趋势。在10~18 GHz,粗颗粒煤样 ϵ' 迅速降低,而细颗粒基本不变,可见测试频率的增大对于较密实的细颗粒煤样的介电性质影响较小。

ϵ'' 变化范围在0~3时,120~200目粒度级煤样的 ϵ'' 值较高。 ϵ'' 基本随粒度的增大而降低,可见减小煤样粒度有助于吸收更多的微波能量。

2.4 分选密度对介电性质的影响

不同密度级煤样的介电性质如图5所示。

由图5可知,密度大于 1.8 g/cm^3 煤样的 ϵ' 明显高于其他密度级煤样。章新喜^[19]研究表明:煤及矿物混合颗粒群的介电常数满足立方根相加定律,即

$$\epsilon_H^{1/3} = \sum_{i=1}^n c_i \epsilon_i^{1/3} \quad (6)$$

式中, $c_i = \frac{\Delta V_i}{V}$, 表示整个体系 V 中第*i*种成分所占的体积。

由于煤中矿物质和黄铁矿介电常数高于纯煤^[17],由式(6)可知,煤中矿物质和黄铁矿含量越高,所占比例越大, ϵ' 就越大。由表2可见,密度大于 1.8 g/cm^3 煤样的灰分较高,同时因为黄铁矿密度较大,浮沉实验后该密度级富集较多黄铁矿,而黄铁矿 ϵ' 在25.09~50.00^[17],所以密度大于 1.8 g/cm^3 煤样的 ϵ' 明显高于其他密度级煤样,对比表2中各密度级的灰分可知,灰分高的煤样,其介电常数高于灰分低的煤样,说明煤中矿物质对煤样吸收微波能量有促进作用。

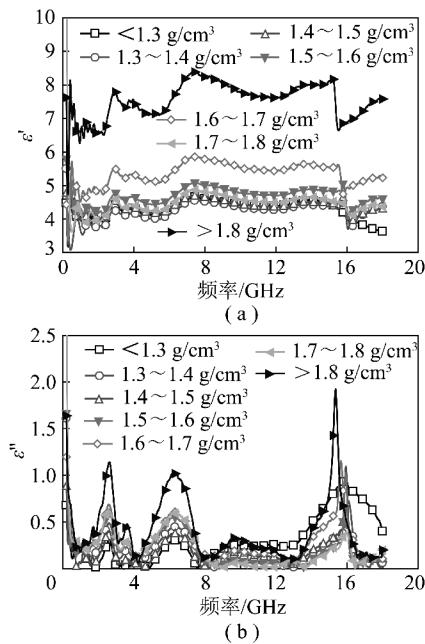


图5 各密度级煤样的介电性质

Fig. 5 Dielectric property of the coal sample with different density level

进作用。

不同密度级 ϵ'' 变化规律与 ϵ' 类似,且在实部出现较低值时,对应的虚部出现峰值。各密度级煤样的 ϵ'' 在 3, 6 和 15 GHz 附近出现峰值,说明所对应的频率处介电损失较大,微波能转化的热能较多,有利于提高微波脱硫效率。

3 结 论

(1) 原煤 ϵ' 随频率的增大略有下降, ϵ'' 随频率的增大先减少后增大,在 15.619 GHz 达到峰值 0.462, $\tan \sigma$ 的变化规律和 ϵ'' 基本一致,在 15.664 GHz 处取得最大值 0.093。

(2) 高岭石对于煤的介电性质影响很大,使得 ϵ', ϵ'' 均增大,方解石对介电性质基本没有影响,石英介于二者之间。

(3) 不同粒度级精煤的 ϵ' 范围在 3~5,频率在 0.2~10.0 GHz, ϵ' 基本随粒度的增加而减小,10~18 GHz 时,粗颗粒煤样的 ϵ' 迅速降低,而细颗粒基本不变。 ϵ'' 变化范围在 0~3, ϵ'' 随粒度的增大而降低。

(4) 密度大于 1.8 g/cm³ 煤样的 ϵ' 明显高于其他密度级煤样,灰分高的煤样,其介电常数高于灰分低的煤样。

研究结论对于微波脱硫实验频段选择,影响因素研究有一定指导意义,考虑到微波脱硫过程是一个动态变温过程,变温过程煤样复介电常数微波响应规律研究将在以后的工作中开展。

感谢电子科技大学电子工程学院对本试验测试工作的支持与帮助。

参 考 文 献:

- [1] 黄文辉,扬起,唐修义,等.中国炼焦煤资源分布特点与深部资源潜力分析[J].中国煤炭地质,2010,22(5):1~6.
Huang Wenhui, Yang Qi, Tang Xiuyi, et al. Distribution features of coal for coking resource in China and deep part potential analysis [J]. Coal Geology of China, 2010, 22(5): 1~6.
- [2] 马双忱,金鑫,姚娟娟,等.微波辐照活性炭脱硫脱硝过程中炭损失研究[J].煤炭学报,2011,36(7):1184~1188.
Ma Shuangchen, Jin Xin, Yao Juanjuan, et al. Research on carbon loss in the process of desulfurization and denitrification using activated carbon irradiated by microwave[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(7): 1184~1188.
- [3] Zavitsanos P D, Bleiler K W, Golden J A. Coal desulphurization using alkali metal or alkaline earth compounds and electromagnetic energy[P]. US Patent:4152120, 1979-02-06.
- [4] Elsamak G C. Chemical desulfurization of turkish cayirhan lignite with HI using microwave and thermal energy[J]. Fuel, 2003, 82: 531~537.
- [5] 周良筑.煤和浸提剂的介电性质与煤炭微波脱硫的关系[J].贵州科学,1998(1):41~47.
Zhou Liangzhu. The relation of the dielectric properties and desulfurization of coal by microwave[J]. Guizhou Sciences, 1998(1): 41~47.
- [6] 徐宏武.煤层电性参数测试及其与煤岩特性关系的研究[J].煤炭科学技术,2005,33(3):42~45.
Xu Hongwu. Measurement and test of seam electric parameter and study on relationship between seam electric parameter and coal petrology characteristics [J]. Coal Science and Technology, 2005, 33(3): 42~45.
- [7] 冯秀梅,陈津,李宁,等.微波场中无烟煤和烟煤电磁性能研究[J].太原理工大学学报,2007,38(5):405~407.
Feng Xiumei, Chen Jin, Li Ning, et al. Study on electromagnetic properties of anthracite and soft coal in microwave field[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2007, 38(5): 405~407.
- [8] Marland S, Merchant A, Rowson N. Dielectric properties of coal[J]. Fuel, 2001, 80: 1839~1849.
- [9] Ginutini J C, Zancheta J V, Diaby S. Characterization of coals by study of complex permittivity[J]. Fuel, 1987, 66(2): 179~182.
- [10] Nelson S O, Fanslow G E, Bluhm D. Frequency dependence of the dielectric properties of coal[J]. Microwave Power, 1980, 15(4): 283~286.
- [11] Zavitsanos. Coal desulfurization using microwave energy[R]. USA: EPA, 1978.
- [12] 米杰,任军,王建成,等.超声波和微波联合加强氧化脱除煤中有机硫[J].煤炭学报,2008,33(4):435~438.
Mi Jie, Ren Jun, Wang Jiancheng, et al. Ultrasonic and microwave co-enhanced oxidative desulfurization of organic sulphur from coal [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(4): 435~438.

- [13] Alexandra Hakala J, William Stanchina, Yee Soong. Influence of frequency, grade, moisture and temperature on green river oil shale dielectric properties and electromagnetic heating processes [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92: 1–12.
- [14] 吕绍林,何继善.瓦斯突出煤体的介电性质研究[J].世界地质,1997,16(4):43–46.
Lü Shaolin, He Jishan. The study on dielectric property of gas projected coal body [J]. World Geology, 1997, 16(4): 43–46.
- [15] 黄煜镔,钱觉时,张建业,等.高铁粉煤灰建筑吸波材料研究[J].煤炭学报,2010,35(1):135–139.
Huang Yubin, Qian Jueshi, Zhang Jianye, et al. Research on the building electromagnetic wave absorber mixing high-iron fly ash [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(1): 135–139.
- [16] 李建欣. XRD 全谱拟合精修对贵州煤中矿物质的定量研究 [D]. 焦作:河南理工大学,2009.
- [17] 高孟华,章新喜,陈清如,等.煤系伴生矿物介电常数和摩擦带电实验研究[J].中国矿业,2007(8):106–109.
Gao Menghua, Zhang Xinxi, Chen Qingru, et al. Dielectric constant and tribocharging of minerals companying with coal [J]. China Mining Magazine, 2007(8): 106–109.
- [18] 徐龙君,鲜学福,李晓红,等.交变电场下白皎煤介电常数的实验研究[J].重庆大学学报(自然科学版),1998,21(3):6–10.
Xu Longjun, Xian Xuefu, Li Xiaohong, et al. An experimental study on the permittivity of Baijiao coal in alternating electric field [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 1998, 21(3): 6–10.
- [19] 章新喜.微粉煤电选脱硫降灰[M].徐州:中国矿业大学出版社,2002.

欢迎订阅 2014 年《International Journal of Coal Science & Mining Engineering》杂志

《International Journal of Coal Science & Mining Engineering》(《国际煤炭科学与采矿工程学报(英文版)》,简称 JCSME)是由中国煤炭学会主办、面向国内外公开发行的英文版煤炭科学技术方面的综合性学术刊物。主要刊载煤田地质与勘探、煤矿开采、矿山测量、矿井建设、煤矿安全、煤矿机械工程、煤矿电气工程、煤炭加工利用、煤矿环境保护、煤炭经济研究等方面的科研成果和学术论文。

JCSME 是向世界传播我国煤炭科技的重要媒体,对加强中外科学技术交流,宣传我国煤炭科技成就,提高我国煤炭科学技术的国际地位将起到重要的作用。2009 年与国际著名的出版商德国 Springer 公司正式进行版权合作,由其独家代理海外发行。本刊被英国电机工程师学会(IEE)出版的 INSPEC 文摘数据库收录(Ei InspecWeb, 工程索引网络版),也被 Elsevier 公司的二次文献数据库 Scopus 收录。2012 年获中国科协“学会能力提升专项优秀国际科技期刊奖”资助。

JCSME 为季刊,每期 112 页,每册国内订价 28 元,全年总订价 112 元。订阅者可直接和本编辑部联系,编辑部随时办理订阅手续。

本刊地址:北京市和平里煤炭科学研究总院内《煤炭学报》编辑部 邮政编码:100013

联系电话:(010)84262930–808

联系人:郑红瑞

E-mail:zhenghongrui@chinacs.org.cn, mtxb@vip.163.com