

淖毛湖煤热解过程中碱金属的迁移转化特性

王建理, 樊俊杰, 赵瑞悦, 任志远, 邓加晓

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 基于 Na, K 盐含量控制对新疆低变质煤热解炼制油气品质的重要作用, 通过建立固定床热解实验台, 考察了淖毛湖煤在还原性气氛下热解温度对碱金属的迁移转化特性的影响。研究结果表明, 淖毛湖原煤中 Na 主要以水溶态形式存在, K 主要以不溶态形式存在。随着热解温度的升高, 半焦收率呈先快速降低后缓慢降低的趋势, 焦油收率呈先升高后降低的趋势。当热解温度低于 600 °C 时, 随着热解温度的升高, 水溶 Na 向不溶 Na 转变; 但当热解温度高于 600 °C 时, 不溶 Na 开始向水溶 Na 转化。在低温条件下, 煤中的不溶 K 大量释放, 酸溶 K 含量呈上升趋势; 当温度高于 600 °C 时, 不溶 K 含量的下降速率减慢, 水溶 K 含量增加。此外, 热解释放的 Na, K 主要存在于焦油中, 气体中含量相对较少。

关键词: 热解; 碱金属; 迁移; 半焦; 释放

中图分类号: TK 16 **文献标志码:** A

Characteristics of alkali metal migration and transformation during pyrolysis of Naomaohu coal

WANG Jianli, FAN Junjie, ZHAO Ruiyue, REN Zhiyuan, DENG Jiaxiao

(School of Environment and Construction Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Based on the importance of Na and K content control in the pyrolysis and refining of oil and gas from Xinjiang low metamorphic coal, the effect of temperature on the migration and transformation characteristics of alkali metals in reducing atmosphere of Naomaohu coal was investigated by the fixed-bed pyrolysis experimental platform. The results show that Na in the raw coal is mainly in the form of water-soluble state, and K mainly exists in the form of insoluble state. With the increase of pyrolysis temperature, the char yield decreases rapidly and then decreases slowly and the tar yield increases firstly and then decreases. When the temperature is lower than 600 °C, the water-soluble Na changes to insoluble state as the pyrolysis temperature increases. However, when the temperature is higher than 600 °C, the insoluble Na begins to transform into water-soluble Na. Under lower temperature, large numbers of insoluble K are released in the coal, and the content of acid soluble K is on the rise. When the temperature is higher than 600 °C, the declining rate of insoluble K content becomes slow, and the

收稿日期: 2018-11-17

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2016YFB0600304)

第一作者: 王建理(1991-), 男, 硕士研究生。研究方向: 洁净煤技术。E-mail: wangjianli_2018@163.com

通信作者: 樊俊杰(1980-), 男, 讲师。研究方向: 洁净煤技术。E-mail: fj2006jj@126.com

water soluble K content increases. In addition, the releasing of Na and K mainly exist in the tar, while the contents are relatively less in gas.

Keywords: *pyrolysis; alkali metal; migration; char; releasing*

淖毛湖位于自然资源和矿产资源含量非常丰富新疆东部哈密盆地，其中以煤炭资源为自主。新疆淖毛湖煤田是“西煤东运”的主要矿区之一，其煤层较为稳定，产出煤属于高发热量而且比较环保清洁的长焰煤，主要用于燃烧的动力煤或者被利用于化工产业链。然而，新疆淖毛湖煤含有较多的碱金属物质，对于煤的燃烧有一定的不利影响。例如，燃煤锅炉中出现的结垢、结渣等严重影响锅炉的效率与安全。基于新疆淖毛湖煤炭资源含油率高的特点，煤制油是一种很好的清洁高效利用手段，以弥补我国油气匮乏的短板。但如何解决碱金属热解挥发对煤制油品质的影响，对提高新疆淖毛湖煤炭资源的综合利用，具有十分重要的指导价值。

国内外学者对热解过程煤中碱金属的迁移转化进行了大量的研究。宋维健等^[1]研究了准东高Na煤在600~900℃条件下Na的赋存形态和析出特性，结果表明碱金属Na主要以NaCl的形式析出。郭帅等^[2]、王文慧等^[3]通过逐级萃取和热解实验研究了准东煤热解过程中Na的赋存形态及在不同热解温度下的迁移转化规律，发现低于700℃时Na主要以有机Na的形式释放，在高温条件下可溶Na向不溶Na转化。刘大海等^[4]进行了五彩湾煤在不同温度下的热解实验，分析了热解半焦中Na的存在形式及其演变规律。Wei等^[5]利用固定床热解褐煤研究Na的转化，确定了煤热解过程中碱金属的转化规律，水溶Na和醋酸铵溶Na随着热解温度的升高而逐渐减少，在热解过程中Na₂SO₄在生成Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂等稳定形态中起重要作用。Li等^[6]认为在热解过程中碱金属及碱土金属与碳基质之间一直重复发生键断裂和键形成，碱金属的挥发是由其与碳基质之间的结合强度决定的，温度是决定碱金属挥发的主要因素。Wang等^[7]研究准东煤热解过程中Na的释放与转化，发现水溶性Na是准东煤中的主要化学形态，大部分水溶性Na在热解过程中作为挥发物释放到气相中，剩余部分转化为不溶形式，Na的释放与煤的颗粒尺寸呈现非单调变化。骆安琪等^[8]对两种

新疆高Na煤进行N₂、CO₂、H₂O气氛和不同温度下Na迁移的研究，结果表明水蒸气下形成的NaOH蒸汽可以促进Na的挥发，CO₂气氛促进Na₂CO₃的形成，抑制Na的挥发。Quyn等^[9-10]利用热重分析仪和流化床/固定床反应器研究了维多利亚褐煤热解和气化过程中碱金属物质的挥发和催化作用，得出褐煤中NaCl主要以Na和Cl分别释放的结论，NaCl形式的钠比煤中羧酸盐的形式更容易挥发。

综上所述，研究学者对煤转化过程中碱金属的迁移和转化行为进行了大量的研究，但针对还原性气氛条件及新疆高碱煤的相关研究较少。鉴于还原性气氛及碱金属含量对煤转化过程及碱金属迁移、转化行为的重要影响，本文通过搭建固定床热解实验台，研究新疆淖毛湖煤中碱金属的赋存形态及还原性气氛下热解迁移、转化规律，为探索新疆低变质煤热解炼制高品质油气过程中碱金属的可控转化途径奠定理论基础。

1 实验系统与工况

本实验采用固定式快速热解方式对实验煤样进行热解，整个实验系统由气体流量控制系统、电加热反应装置、焦油冷凝收集装置和尾气处理装置等组成，如图1所示。石英管反应器总长750 mm、内径21 mm，中间设有石英砂芯。电阻炉炉膛最高加热温度1200℃。实验过程中，电加热达到预定温度，以100 mL/min通入N₂ 10 min，驱除管内空气后，调整热解气氛为20%的H₂和80%的N₂，待气流稳定，由反应管上部倒入20 g粒径为0.5~1.0 mm的新疆淖毛湖煤，其热解产物焦油及挥发的碱金属分别采用冷凝收集装置和尾气处理装置进行收集，吸收液为1 mol/L的HCl溶液。热解结束后取出石英管并持续通入N₂，待其冷却，进行煤焦样品的收集。煤质分析如表1和表2所示，灰成分分析依据GB/T1574—2007《煤灰成分分析方法》，称取一定量的煤样于马弗炉中灼烧，直到其质量变化不超过灰样质量的千分之一为止。

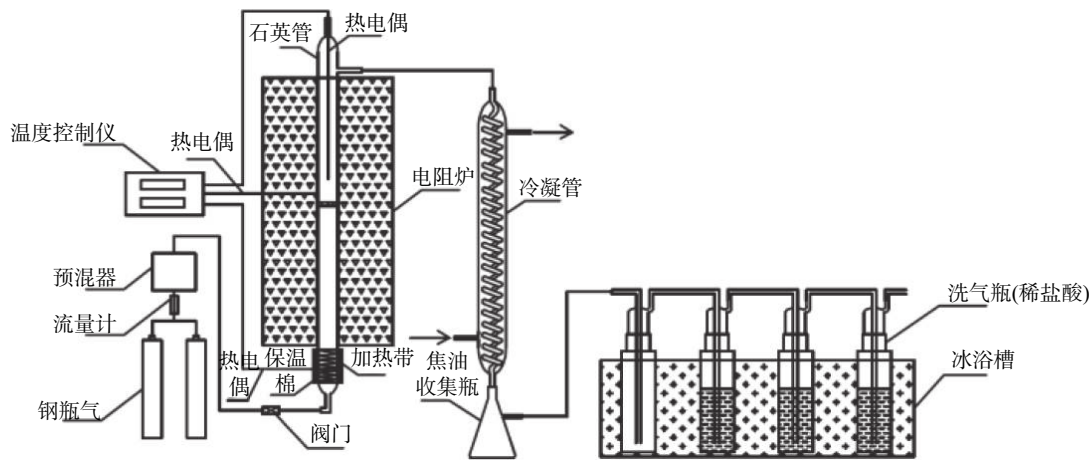


图 1 固定床热解系统图

Fig.1 Schematic diagram of the fixed-bed pyrolysis system

表 1 淖毛湖煤工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate analysis and ultimate analysis of Naomaohu coal

工业分析/%					元素分析/%				
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	N _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	S _{ad}	O _{ad}	
3.25	6.93	46.22	43.6	0.84	67.16	5.09	0.25	16.48	

表 2 淖毛湖煤灰分析

Tab.2 Ash composition of Naomaohu coal

CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	SrO	MgO	K ₂ O	SO ₃	NiO	CuO
30.92	8.22	29.28	15.07	0.97	2.94	1.61	1.16	0.38	8.26	0.15	0.15

2 碱金属赋存形态及含量测定

基于原煤和半焦中碱金属的 4 种赋存形态, 即水溶态、醋酸铵溶态、酸溶态和不溶态, 采用四步化学提取法分别进行测定。其中, 以蒸馏水作为萃取液可以萃取出以氯化物晶体和水合形式存在的无机碱金属形态; 醋酸铵溶液除可萃取水溶态外, 还可萃取以羧酸盐形式存在的有机态; 以配位形式出现在煤结构中的含氮或氧官能团上的有机态只能通过稀盐酸萃取得到^[2], 残留的碱金属可认为是不溶态。实验选用蒸馏水 (H₂O)、醋酸铵 (CH₃COONH₄, 1 mol/L)、盐酸 (HCl, 1 mol/L) 3 种溶液分别对样品煤/煤焦进行萃取, 测试分析水溶态、醋酸铵溶态和酸溶态碱金属的含量。称取 1 g 样品放入锥形瓶中, 加入 30 mL 萃取液, 采用恒温振荡器 60 ℃ 条件下恒温振荡 24 h 后, 离心分离提取上层清液, 并定容至 50 mL, 取过滤后所

得溶液利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 进行物质检测。不溶态及焦油中碱金属含量测定方法是称取一定质量的煤、煤焦、焦油进行消解, 所得消解液通过定容、过滤, 通过 ICP-OES 测定。煤热解过程中释放到气相中的碱金属含量测定方法是 将稀盐酸吸收液进行定容、过滤, 通过 ICP-OES 测定其浓度, 计算含量。

2.1 温度和气氛对半焦及焦油收率的影响

图 2 所示为不同气氛热解条件下温度对半焦收率的影响。从图中可以看出, 随着热解温度的升高, 半焦收率均呈现先快速降低后逐渐趋于平缓的趋势。热解温度为 800 ℃ 时, H₂ 气氛热解半焦收率最低, 仅为 51%。图 3 所示为温度对焦油收率的影响。可以看出, 随着温度的升高, 焦油收率呈现先升高后降低的趋势, 在 500~600 ℃ 范围内达到峰值, H₂ 气氛焦油收率明显高于 N₂ 气氛^[11], 这主要是由于高温条件下 H₂ 或 H· 自由基

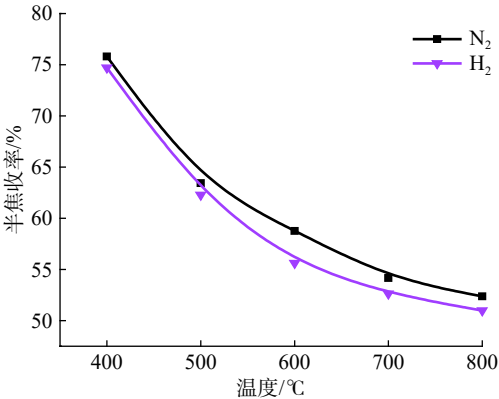


图 2 不同热解条件下温度对半焦收率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on char yield under different pyrolysis conditions

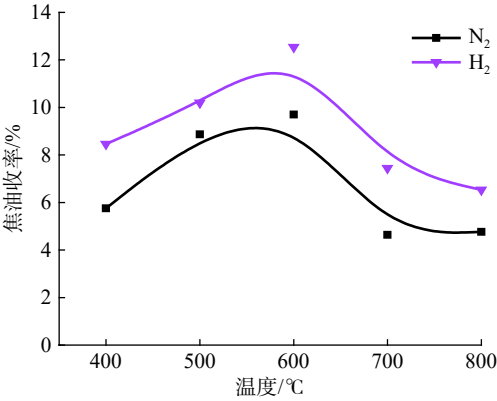


图3 不同热解条件下温度对焦油收率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on tar yield under different pyrolysis conditions

诱发芳环的开裂和侧链、脂肪链、醚键的断裂，促进煤的热解造成的。随着热解温度的进一步升高，焦油组分发生二次裂解生成小分子气体，所以当热解温度超过 600 ℃ 时，焦油产率开始下降^[12]。

2.2 温度对煤焦中碱金属赋存形态及残留量的影响

H₂ 气氛热解温度对煤焦中 Na 的赋存形态和残留量的影响如图 4 和图 5 所示。煤样粒径为 0.5~1.0 mm，Na 残留量是以热解 20 g 原煤计算所得。原煤中的 Na 主要以水溶 Na 形式存在，约 62% 左右。热解温度低于 600 ℃ 时，随热解温度的升高，水溶 Na 含量减少，而不溶 Na 含量相应增加。这一方面是因为热解过程中部分水溶 Na 与 SiO₂ 反应形成硅铝酸盐^[3]，造成不溶 Na 含量的增加；另一方面，由于热解作用，煤焦量快速减少，煤焦中不溶 Na 不断富集，因此，不溶 Na 含量呈增长趋势。但当热解温度大于 600 ℃，水溶 Na 含量逐渐升高，不溶 Na 含量减少。这是由于高温时，

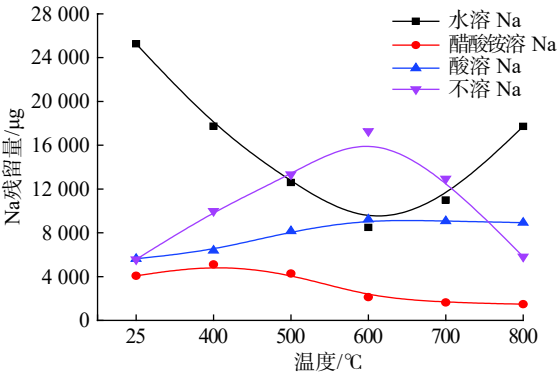


图4 温度对煤焦中 Na 赋存形态及残留量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the form and residual amount of Na in coal char

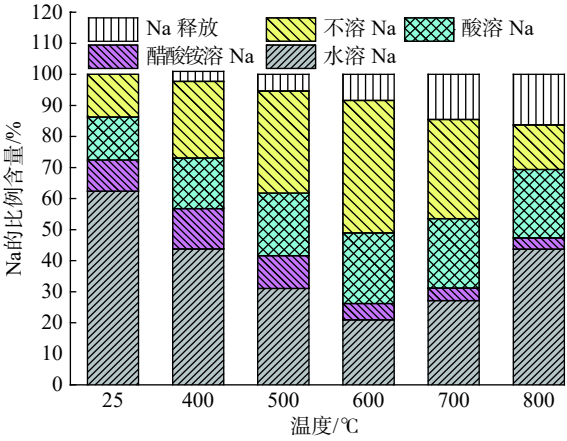
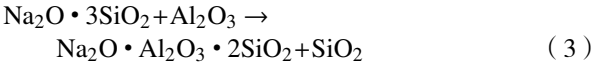
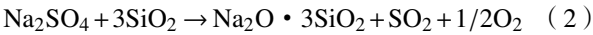
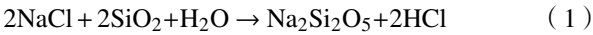


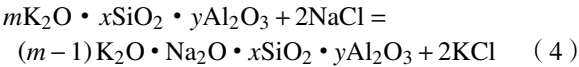
图5 温度对煤焦中 Na 赋存形态及残留比例的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the form and residual ratio of Na in coal char

部分水溶 Na 快速释放到气相中而未与高岭土等反应；另一种原因是煤中的 Ca 和 Na 与高岭土等物质反应存在竞争关系^[13]，而淖毛湖煤中 Ca 含量较高，导致与 Na 反应的高岭土反应减少，因此不溶 Na 含量开始减少。此外，由于释放的 Na 原子与煤中 Cl⁻，SO₄²⁻等结合，形成水溶 Na 盐，在一定程度上，抑制了煤焦中水溶 Na 含量的降低^[14]。随着热解温度的升高，酸溶 Na 含量缓慢增加而醋酸铵溶 Na 相应减少，这是因为温度进一步升高时，-COONa 与碳反应生成了-CNa 或-CONa，使酸溶 Na 增加^[15-16]。因此，从实验结果看，总 Na 含量的降低主要是由水溶 Na 的挥发造成的^[4]。



热解温度对煤焦中 K 的赋存形态及残留量的影响如图 6 和图 7 所示。原煤中的 K 主要以不溶 K 的形态存在，约占总 K 含量的 78%。随着热解温度的升高，由于不溶 K 含量急剧下降，煤中的不溶 K 大量释放，500 ℃ 之后释放量基本稳定^[17]，酸溶 K 含量呈上升趋势，这是因为发生了不溶 K 向酸溶 K 的转化。当温度高于 600 ℃ 时，不溶 K 含量的下降速率减慢，酸溶 K 含量呈降低趋势，水溶 K 含量增加。这主要是由于热解挥发过程中部分水溶 Na 通过置换反应从硅铝酸盐中置换出等量的 K^[18]，其反应路径为：



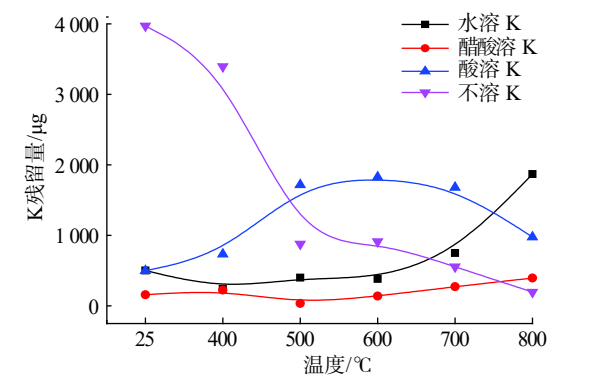


图 6 温度对煤焦中 K 赋存形态及残留量的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the form and residual amount of K in coal char

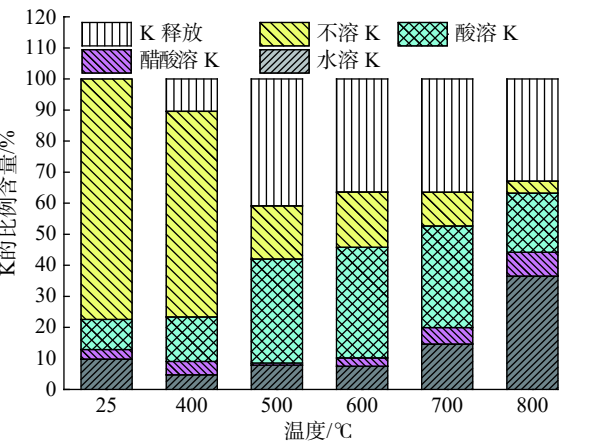


图 7 温度对煤焦中 K 赋存形态及残留比例的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the form and residual ratio of K in coal char

2.3 温度对碱金属分布特性的影响

图 8 给出了还原性气氛下, 热解温度对 Na, K 在气、固、液三相中含量比例的影响。从图 8(a) 中可以看出, 随着热解温度的升高, 碱金属不断对外扩散释放, 半焦中 Na 残留率呈缓慢降低趋势, 而 K 在低于 500 °C 时对外快速释放, 煤焦中 K 残留率急剧下降, 500 °C 之后基本维持稳定在 63% 左右, 这与刘敬等^[17]的研究结果一致, 即碱金属在低温阶段析出速率最快。此外, 从图 8(b) 和 8(c) 可以看出, 随着热解温度的升高, 焦油中的 Na 含量呈缓慢增加趋势, K 含量在 400~500 °C 快速上升, 500 °C 之后焦油中 K 含量基本维持稳定, 约为 33%; 挥发到气体中的碱金属含量呈现低温快速释放而高温逐渐趋于平缓的趋势。高温条件下, 热解气中碱金属含量仅占总量的 3.0% 左右。此外, 由于焦油收集过程中冷凝水的凝结, 部分可溶 Na, K 可以溶解其中, 造成热解释放的

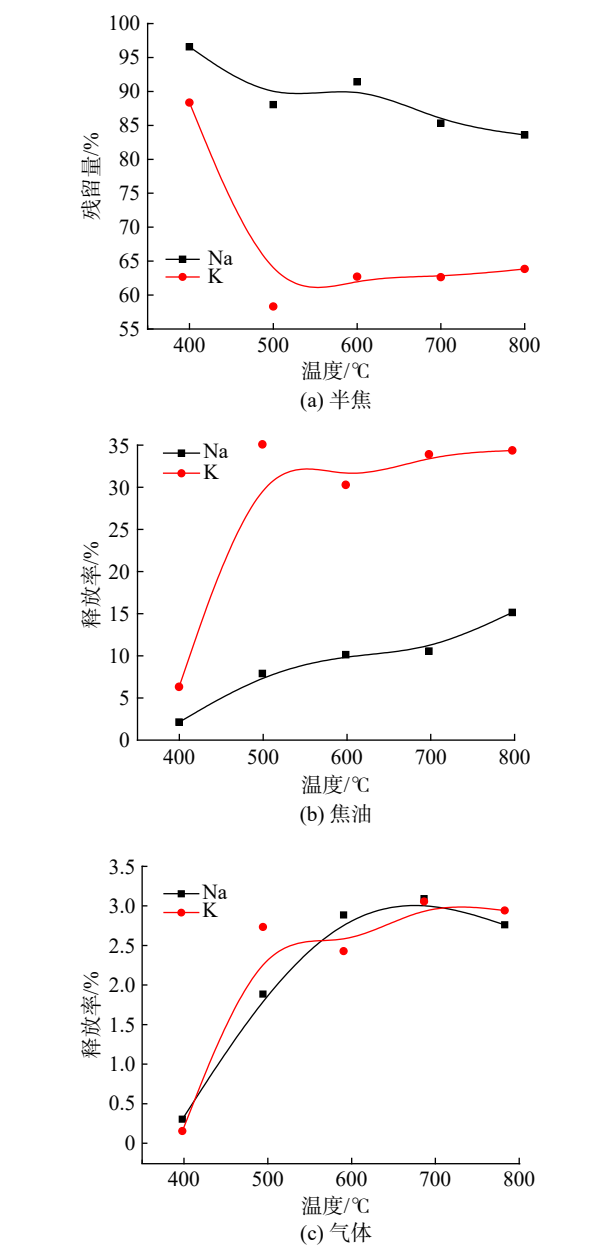


图 8 温度对 Na、K 在煤焦、焦油和气体中分布的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the distribution of Na and K in coal char, tar and gas

Na, K 主要存在于焦油中, 而气体中含量相对较少。

3 结 论

本文通过搭建固定床热解实验台对淖毛湖煤进行热解, 充分考察了不同热解温度条件下淖毛湖煤中 Na, K 碱金属释放和转化行为, 得出以下结论:

a. 随着热解温度的升高, 半焦收率呈现先快速降低、后缓慢降低的趋势, 800 °C 半焦收率仅为 51%; 焦油收率呈现先升高、后降低的趋势,

焦油收率在 500~600 ℃ 范围内达到极大值, 约为 12.5%。

b. 随着热解温度的升高, 总 Na 含量基本呈现缓慢降低趋势。热解温度低于 600 ℃ 时, 水溶 Na 向不溶 Na 转变; 但当热解温度大于 600 ℃ 时, 不溶 Na 开始向水溶 Na 转化。在低温条件下, 煤中的不溶 K 大量释放; 当温度高于 600 ℃ 时, 不溶 K 含量的下降速率减慢, 水溶 K 含量快速增加。

c. 实验工况条件下, 随着温度的升高, 焦油中的 Na 含量呈缓慢增加趋势, K 含量在 400~500 ℃ 快速上升, 500 ℃ 之后焦油中 K 含量基本维持稳定。高温条件下, 热解释放的 Na, K 主要存在于焦油中, 而气体中含量相对较少。

参考文献:

- [1] 宋维健, 宋国良, 张海霞, 等. 准东高煤热解过程中的迁移特性实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(1): 16–21.
- [2] 郭帅, 蒋云峰, 熊青安, 等. 准东煤热解过程中不同赋存形态变迁规律的研究[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(3): 257–264.
- [3] 王文慧, 贾宝玉, 姚洪, 等. 准东煤热解过程中的迁移规律研究[J]. *工程热物理学报*, 2015, V36(12): 2733–2737.
- [4] 刘大海, 张守玉, 涂圣康, 等. 五彩湾煤中在热解过程中的形态变迁[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(10): 1190–1196.
- [5] WEI X F, HUANG J J, LIU T F, et al. Transformation of alkali metals during pyrolysis and gasification of a lignite[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3): 1840–1844.
- [6] LI C Z, SATHE C, KERSHAW J R, et al. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2000, 79(3/4): 427–438.
- [7] WANG C A, JIN X, WANG Y K, et al. Release and transformation of sodium during pyrolysis of Zhundong coals[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 78–85.
- [8] 骆安琪, 朱平, 张建树, 等. 二氧化碳和水气氛对高煤转化过程中迁移的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(5): 513–520.
- [9] QUYN D M, WU H W, LI C-Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples[J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 143–149.
- [10] WU H W, QUYN D M, LI C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part III. The importance of the interactions between volatiles and char at high temperature[J]. *Fuel*, 2002, 81(8): 1033–1039.
- [11] 高松平, 王建飞, 赵建涛, 等. H₂ 气氛下褐煤快速热解过程中 CH₄ 逸出规律的分析[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(5): 537–545.
- [12] 高超, 马凤云, 马空军, 等. 热解气氛对煤催化热解焦油品质的影响[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(8): 1956–1962.
- [13] 沈铭科, 邱坤赞, 黄镇宇, 等. 准东煤掺烧高岭土对固钠率及灰熔融特性影响研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(9): 1044–1051.
- [14] 齐晓宾, 宋国良, 宋维健. 准东高碱煤气化过程中碱金属赋存形态迁移转化[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(4): 1011–1017.
- [15] SCHAFER H N S. Chapter 7—Functional groups and ion exchange properties[M]//DURIE R A. The science of victorian brown coal: structure, properties and consequences for utilization. Amsterdam: Elsevier, 1991: 323–357.
- [16] MCKEE D W, SPIRO C L, KOSKY P G, et al. Catalysis of coal char gasification by alkali metal salts[J]. *Fuel*, 1983, 62(2): 217–220.
- [17] 刘敬, 王智化, 项飞鹏, 等. 准东煤中碱金属的赋存形式及其在燃烧过程中的迁移规律实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(3): 316–322.
- [18] RAASK E. Mineral impurities in coal combustion, behavior, problems, and remedial measures[M]. Washington DC: Hemisphere Publishing, 1985.

(编辑: 董 伟)