

朱川,曲思建,张凝凝,等. 新疆白石湖富镜质组高碱煤热解特性[J]. 煤炭学报,2017,42(10):2725-2732. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0180

ZHU Chuan, QU Sijian, ZHANG Ningning, et al. Pyrolysis characteristics of Xinjiang Baishihu vitrinite-rich coal with high alkali content [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(10):2725-2732. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0180

新疆白石湖富镜质组高碱煤热解特性

朱 川^{1,2,3}, 曲思建^{2,3}, 张凝凝^{2,3}, 邵 徇^{2,3}, 蔡志丹^{2,3}, 张宇宏^{2,3}, 王 越^{2,3}, 解 强¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘 要:利用固定床热解炉、格金干馏装置和热重分析仪研究了白石湖富镜质组高碱煤(BS1 和 BS2 煤)的热解特性和产物产率;同时在碱金属钠形态表征的基础上,考察了不同前处理方法对热解产物和动力学参数的影响。结果表明,白石湖煤在 600 °C 热解焦油产率最大,煤气产率随温度升高而增加;BS1 和 BS2 煤固定床热解的焦油产率分别为 13.98% 和 13.75%,远高于准东煤的 1.61%。焦油具有低密度、高 H/C 原子比和柴油馏分特点,净煤气以 H₂, CH₄ 和 CO 为主。BS1 和 BS2 煤水溶钠(H₂O-Na)占比分别为 79.58% 和 85.38%;醋酸铵溶钠(AcNH₄-Na)占比 10.32% 和 8.06%,但含量较低的 AcNH₄-Na 对焦油抑制作用显著大于 H₂O-Na。经水、醋酸铵和盐酸溶液处理后,BS2 煤热解活化能和指前因子呈现降低趋势,格金焦油产率从 14.80% 分别增加到 15.45%, 17.18% 和 16.92%。

关键词:富镜质组煤;热解特性;焦油产率;碱金属;活化能;热解动力学

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2017)10-2725-08

Pyrolysis characteristics of Xinjiang Baishihu vitrinite-rich coal with high alkali content

ZHU Chuan^{1,2,3}, QU Sijian^{2,3}, ZHANG Ningning^{2,3}, SHAO Xun^{2,3}, CAI Zhidan^{2,3},
ZHANG Yuhong^{2,3}, WANG Yue^{2,3}, XIE Qiang¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization(China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: The fixed bed furnace, Gray-King assay device and thermogravimetric analyzer were used to investigate the pyrolysis characteristics and products distribution of Baishihu vitrinite-rich coal (BS1 and BS2 coal). Furthermore, the different sodium forms in these coals were studied by the sequential chemical extraction experiment, and the influence of pretreatment on pyrolysis products and kinetics of Baishihu coal was also discussed. The results showed that the tar yield achieved its maximum content at 600 °C, and gas yield increased with temperature increasing. The tar yield of vitrinite-rich BS1 and BS2 coal was obviously higher than Zhundong coal with high inertinite content. The tar yield of BS1 and BS2 coal from fixed bed pyrolysis was 13.98% and 13.75% respectively, which is markedly higher than 1.61% of Zhundong coal. The pyrolysis gas of Baishihu coal was mainly composed of H₂, CH₄ and CO; tar with low density, and high H/C atom ratio and diesel distillate content. The water soluble sodium (H₂O-Na) was the main form of sodium in BS1 and BS2 coal, accounting for 79.58% and 85.38% respectively. The ammonium acetate solu-

收稿日期:2017-02-13 修回日期:2017-04-07 责任编辑:许书阁

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2016YFB0600301)

作者简介:朱 川(1986—),男,四川广安人,助理研究员。Tel:010-84262972, E-mail: zhuchuan2005@126.com。通讯作者:解 强(1965—),男,安徽淮南人,教授。Tel:010-62331014, E-mail: dr-xieq@cumt.edu.cn

ble sodium ($\text{AcNH}_4\text{-Na}$) accounted for only 10.32% and 8.06% in BS1 and BS2 coal, but had a greater inhibitory effect on tar production than $\text{H}_2\text{O-Na}$. After pretreated by H_2O , AcNH_4 and HCl , the activation energy and pre-exponential factor decreased, the first pyrolysis reactivity increased but second reactivity decreased and then promoted higher tar yield content, so the tar yield of BS2 coal by Gray-King assay increased from 14.80% to 15.45%, 17.18% and 16.92%, respectively.

Key words: vitrinite-rich coal; pyrolysis characteristics; tar yield; alkali metals; activation energy; pyrolysis kinetics

热解是煤热化学利用工艺(燃烧、气化和焦化等)的初始反应,也是低阶煤清洁高效利用的重要方向^[1]。许多学者对包括煤岩显微组分、矿物含量及主要工艺参数(升温速率、热解温度、粒度、气氛等)对煤热解的影响进行了广泛研究^[2-5],显示显微组分与碱和碱土金属(AAEMs)含量主要影响热解反应性和产品收率及分布^[2,5-6]。STRUGNELL^[5]研究了不同煤岩组分热解,发现焦油和总挥发物产率由高到低的顺序为:壳质组>镜质组>惰质组。ZHAO等^[7]研究平朔煤镜质组和惰质组热解表明惰质组相对于镜质组热解反应性低,焦油和气体产率低,水产率高。研究热解特性的煤岩显微组分富集物一般通过浮沉、离心等方法获得,然而,这个过程可能改变煤的物理化学结构^[8]。因此,天然赋存的富显微组分煤热解及产物特性研究得到了关注,如 ROETS^[9]采用的富镜质组南非烟煤,其镜质组含量仅 50%,且热解过程镜质组与惰质组之间会发生缩聚反应及缩合反应^[10]。除显微组分含量外,HAYASHI等^[11]发现脱除 AAEMs 的 Morewell 煤的焦油产率从 17% 提高到 23%,半焦和无机气体均减少 3%。但 ROETS^[9]发现酸洗后的富镜质组烟煤热解焦油和水产率均明显低于原煤,表明不同形态的 AAEMs 对煤热解作用机制可能不同。国内学者通过逐级化学萃取实验研究了

不同形态碱金属对富惰质组准东煤热解影响^[12],而对富镜质组煤热解特性研究则少有报道。如新疆部分地区煤中镜质组含量超过 90%、含油率高^[13],是热解分质利用的优质原料。本文选择新疆淖毛湖矿区天然条件下的富镜质组煤样,通过固定床热解、格金干馏试验研究其热解及产物特性。同时通过预处理方法结合热重分析,研究不同形态钠对热解产物产率特性、分布规律及动力学参数的影响。

1 实验部分

1.1 样品及煤质分析

富镜质组高碱煤样采自新疆淖毛湖矿区白石湖露天煤矿一采区煤样(BS1)和三采区煤样(BS2),并与变质程度相近、同为高碱煤的准东煤(ZD)开展了对比实验。依照 GB/T 213, GB/T 214, GB/T 15590 和 GB/T 1574 等标准,对样品进行工业分析、元素分析、煤岩显微组分和煤灰成分分析,结果分别见表 1, 2。由表 1 可知:BS1 和 BS2 煤镜质组含量分别为 96.0% 和 95.3%,属于典型的富镜质组煤,其挥发分、氢和氧元素含量,以及 H/C 和 O/C 原子比均明显高于镜质组含量仅为 26% 的准东煤。表 2 显示白石湖煤和准东煤一样,煤灰中氧化钠和氧化钙等 AAEMs 含量较高。

表 1 煤样煤岩组分分析、工业分析和元素分析

Table 1 Petrographical, proximate and ultimate analysis of coal samples

样品	煤岩显微组分 ^a			工业分析/%				元素分析/%			$S_{t,d}/\%$	H/C ^c	O/C ^c	
	V	I	E	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d^b	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^b				N_{daf}
BS1	96	3.4	0.6	16.96	6.30	49.92	46.93	73.92	4.59	20.28	0.89	0.40	0.75	0.21
BS2	95.3	3.0	1.7	13.42	16.34	53.17	39.18	72.82	4.82	21.14	0.83	0.45	0.79	0.22
ZD	26.0	74.0	0.0	9.74	6.94	32.20	63.10	79.54	4.41	15.27	0.77	0.39	0.67	0.14

注:上标 a 表示体积百分含量,无矿物质基准;上标 b 表示差减计算;上标 c 表示原子比。

表 2 样品煤灰成分分析

Table 2 Ash composition of raw coal samples

样品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO_2	SO_3	P_2O_5	%
BS1	22.44	14.27	13.70	0.43	34.78	1.97	0.27	3.88	0.23	5.99	0.04	
BS2	46.42	21.99	7.91	0.75	14.34	0.63	0.34	3.10	0.17	3.87	0.05	
ZD	29.14	11.27	20.28	0.65	15.07	4.58	0.28	4.07	0.32	10.49	0.24	

1.2 固定床热解实验

固定床热解装置为自行设计,如图 1 所示。待热解炉壁温升温至 300 °C (以促进煤样快速升温)后,置入装有 500 g 粒度小于 3.0 mm (为降低煤粉析出)实验用煤的热解反应器,以 5 °C/min 的升温速率升至目标温度(550,600,650 °C),并恒温至基本无气体产生,停止实验。热解过程产生的荒煤气通过间接冷却回收煤焦油和热解水,然后依次通过不同标准吸收液,吸收煤气中 NH₃、萘、H₂S 等,再通过活性炭吸附苯族碳氢化合物,最后收集净煤气^[14]。

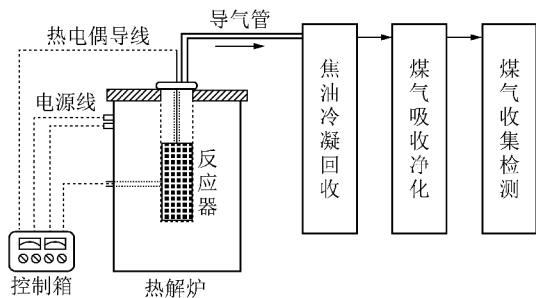


图 1 固定床热解实验装置示意

Fig. 1 Sketch diagram of fixed bed pyrolysis system

1.3 格金干馏实验

格金干馏实验按照 GB/T 1341 进行。将格金干馏炉通电加热至 300 °C 后插入装有 20.0 g 样品(粒度小于 0.2 mm)的干馏管,从 300 °C 以 5 °C/min 的升温速率加热至 600 °C,恒温 15 min 后停止加热。实验过程中产生的挥发分产物经干馏支管进入锥形瓶冷凝,称量和计算热解水、焦油和半焦含量,并通过差减法获得煤气占比。

1.4 热解产物分析实验

(1) 煤气成分分析

通过 GC-8A 气相色谱分析固定床热解煤气组成,配套仪器:C-R1B 积分仪,SH-500 全自动氢气发生器;分析柱子分别为 0.5 nm 分子筛柱与 401 有机担体柱。

(2) 焦油特性、4 组分和馏分分析

焦油元素分析参考 SH/T 0656;焦油 4 组分参考 SH/T 0509-2010,获得饱和分、芳香分、胶质和沥青质含量;不同温度范围的馏分参考 ASTM D 86。

(3) 半焦比表面积及孔隙测定

通过比表面积及孔隙测定仪(北京金埃谱,V-Sorb 2800)测定其比表面积及孔隙。

1.5 逐级化学萃取实验

选择去离子水、1 mol/L 醋酸铵和 1 mol/L 盐酸对煤样进行逐级化学萃取实验,操作步骤见文献^[14]。最后用美国 Thermo Fisher 公司的 iCAP 600

series 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定消解液以及定容溶液中钠离子浓度,获得样品水溶钠(H₂O-Na)、醋酸铵溶钠(AcNH₄-Na)、盐酸溶钠(HCl-Na)和不溶钠(insoluble-Na)的含量百分比。

1.6 热重分析实验

采用德国耐驰生产的同步热分析仪(NETZSCH,STA 449F3)分析经不同萃取剂处理后的白石湖样品,获得热解 TG-DTG 曲线。实验条件:10 mg 样品在 50 mL/min 的氩气气氛下,以 10 °C/min 的升温速率程序升温至 600 °C,结束实验。

2 结果与讨论

2.1 热解产物产率及煤气中杂质含量

2.1.1 温度对产率的影响

温度是影响煤热解的主要条件之一^[2],BS1 煤在不同温度下热解产物产率变化如图 2 所示。由图 2 可知:随温度升高,净煤气产率呈现升高的趋势,而热解水产率降低。BS1 煤在 600 °C 时的热解焦油产率最大(13.98%),这与准东煤热解结果一致。650 °C 下由于焦油二次热解产率降低的同时转化为热解气和半焦,导致该温度下半焦产率高于 600 °C,但更高温度下半焦转化为气体产物,产率会明显降低^[16]。

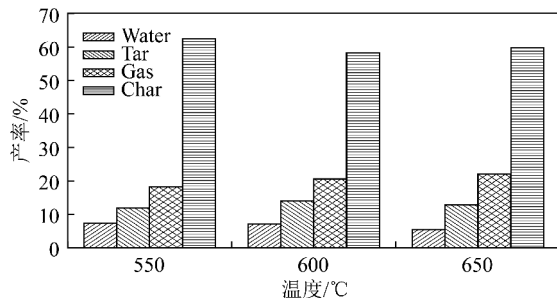


图 2 BS1 煤在不同温度下固定床热解产物产率

Fig. 2 Effect of temperature on product yields of BS1 coal

2.1.2 热解产物产率及分布

600 °C 下焦油产率最高,同时与 GB/T 1341 规定的格金干馏实验终温一致,因此固定床热解温度定为 600 °C。图 3 为 BS1,BS2 和 ZD 煤通过固定床热解和格金干馏实验获得的焦油、水、净煤气和半焦产率。由图 3 可知:富镜质组 BS1 和 BS2 煤的焦油和净煤气产率显著高于准东煤,而半焦产率低于准东煤,水产率无明显差异。白石湖煤具有更高的焦油产率,更低的半焦产率。白石湖煤与葡萄牙 Batalha 煤富氢镜质体特征相近^[17];尽管壳质组较低,但浸渍树脂体的存在导致其较高氢含量和 H/C 原子比,降低了热解稳定性,利于焦油生成。通过固定床热解获得的 BS1

和 BS2 焦油产率分别为 13.98% 和 13.75%, 远大于准东煤的 1.61%。一方面固定床热解采用的煤颗粒更大, 挥发产物在颗粒内停留时间更长, 发生二次反应使更多的焦油转化为气体和半焦^[18]; 另一方面富惰质组热解产生更多的大分子挥发产物, 通过大颗粒孔隙时停留时间长, 发生二次热解几率更大^[19]; 再者煤中以离子可交换形态存在碱金属离子对二次反应具有较强的催化作用^[20], 可明显降低焦油产率, 接下来的研究表明准东煤中离子可交换形态的钠离子含量明显高于白石湖煤, 促进了焦油二次反应的发生。

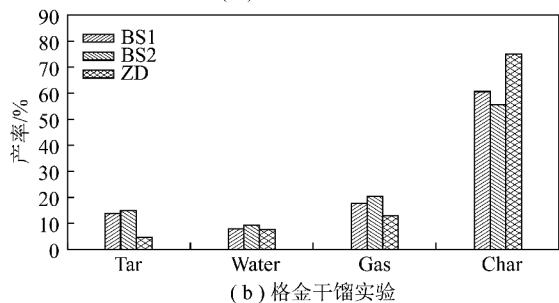
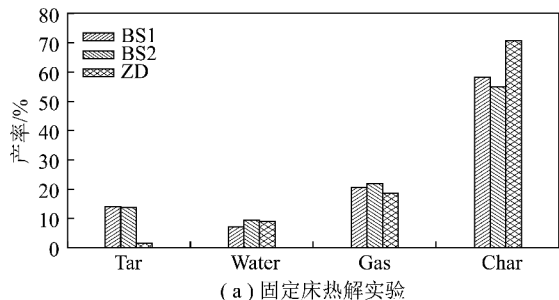


图3 不同样品热解产物产率

Fig. 3 Tar, water, gas and char yields of different coals during pyrolysis

2.1.3 热解煤气中杂质含量

采用标准溶液对吸收氨气、萘、硫化氢后的不同标准吸收液进行滴定, 及对吸附苯族碳氢化合物的活性炭进行解吸, 获得煤气中氨气、萘、硫化氢和苯等杂质含量, 如图4所示。由图4可知: BS1和BS2煤与ZD煤热解相比, 原煤中氮和硫含量接近, 而煤气中 NH_3 较低, H_2S 较高。表明富镜质组煤热解过程中有较多的S及较少的N进入气相。孙庆雷等^[21]研究发现兖州煤镜质组热解过程中硫化氢逸出的表观活化能小于惰质组, 镜质组富集物中硫在较低温度下更易逸出。林建英等^[22]研究有机显微组分热解 NH_3 生成规律认为, NH_3 主要源于非均相气固反应, 具体表现为惰质组的 NH_3 生成率最高。

2.2 热解产物组成与特性

白石湖煤固定床热解气体组成见表3。由表3可知: 白石湖煤热解气体组成以 H_2 , CH_4 和CO为主,

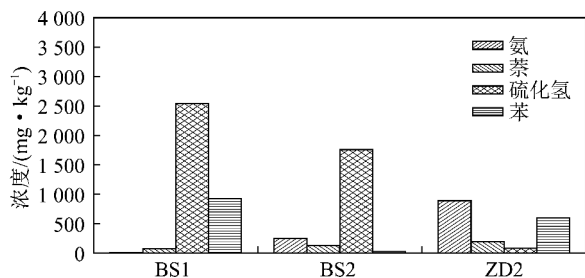


图4 不同样品热解煤气中氨气、萘、硫化氢和苯含量

Fig. 4 Content of NH_3 , naphthalene, H_2S and benzene in gas

是优质的化工原料和气体燃料。白石湖煤中镜质组含量高达95%, 原煤中高含量的H及H/C原子比提供了足够的氢源, 另外, 白石湖煤灰氧化钠和氧化钙含量较高, 如BS1煤分别为3.38%和34.78%, 可促进更多的 H_2 和 CH_4 生成^[24]。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 化合物中 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 占绝大部分, 这与东胜煤热解结果一致^[25]。

表3 白石湖煤固定床热解煤气组成

Table 3 Composition of non-condensable gas derived from Baisihu coal

指标	BS1	BS2	指标	BS1	BS2
H_2	30.62	34.88	C_2H_4	0.34	0.41
O_2	5.64	5.27	C_2H_6	0.16	0.58
N_2	16.67	15.63	C_3	0.02	0.09
CH_4	34.20	29.29	C_4	nd	0.10
CO	10.50	11.33	C_5	nd	nd
CO_2	1.81	2.39	H_2O	0.04	0.03

白石湖煤固定床热解焦油基本性质见表4。由表4可知, BS1焦油密度为 954.2 kg/m^3 , 黏度 $70.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, H/C和O/C原子比为1.47和0.06, 与BS2煤接近。因富镜质组白石湖煤具有较高的氢含量和H/C原子比, 使得其焦油比褐煤具有更低的密度、黏度和更高的H/C原子比, 而O/C原子比接近。焦油4组分和馏分特性可很好的反映焦油加工利用潜力^[26]。BS1煤热解焦油4组分分布见表5, 馏分分布见表6。由表5, 6可知: 白石湖煤焦油4组分含量由高到低的顺序为: 胶质>饱和分>芳香分>沥青质, 其中BS1煤焦油饱和分和芳香分总和占比58.28%, 胶质含量占比为35.56%。 $<360^\circ\text{C}$ 的柴油馏分占比高达65.60%。白石湖煤焦油因较低的密度、较高的H/C原子和柴油馏分, 是进一步加工的优质原料和燃料。

白石湖煤经固定床热解后的半焦工业分析、元素分析见表7。由表7可知: BS1和BS2煤半焦中氮含量显著高于原煤, 表明白石湖富镜质组煤中氮在热解过程向半焦中富集。

表 4 BS1 煤固定床热解焦油基本性质

Table 4 Properties of tar derived from Baisihu coal

指标	BS1	BS2
ash/%	trace	trace
黏度(20 ℃)/(mPa·s)	70.8	72.3
密度(20 ℃)/(kg·m ⁻³)	954.2	958.6
甲苯不溶物/%	0.36	0.54
残炭/%	3.21	3.18
C/%	82.52	81.92
H/%	10.13	10.93
O/(差减)	6.76	6.59
N/%	0.48	0.46
S/%	0.11	0.10
H/C 原子比	1.47	1.60
O/C 原子比	0.06	0.06

表 5 白石湖煤热解焦油 4 组分分布

Table 5 Group analysis of tar derived from Baisihu coal

	%			
样品	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
BS1	31.84	26.44	35.56	6.16
BS2	30.29	27.01	35.87	6.83

表 6 白石湖煤焦油馏分分布

Table 6 Distillation of tar derived from Baisihu coal

馏分	馏出温度/℃	BS1/%	BS2/%
轻油	<170	12.90	12.10
酚油	170~210	14.70	14.30
萘油	210~230	7.20	8.80
洗油	230~300	19.60	18.60
蒽油	300~360	11.20	11.50
沥青	>360	34.40	34.70

表 7 白石湖煤半焦的工业分析和元素分析

Table 7 Proximate and ultimate analysis of chars derived from Bshihu coals

样品	工业分析/%				元素分析/%				S _{t,d} /%	H/C 原子比	O/C 原子比	Q _{gr,d} /(MJ·kg ⁻¹)
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _d ^a	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf} ^a	N _{daf}				
BS1-char	0.05	8.72	9.63	82.48	92.69	2.95	2.78	1.35	0.49	0.38	0.02	32.04
BS2-char	0.18	23.61	9.61	69.04	92.96	2.70	2.74	1.25	0.31	0.35	0.02	26.64

注:上标 a 表示差减计算。

2.3 前处理方法对热解产物与动力学参数的影响

2.3.1 高碱煤中钠存在形态

引言提及不同形态碱金属(白石湖煤主要以钠为主)对煤热解作用机制不同,逐级化学萃取实验可获得 BS1, BS2 和 ZD 煤中 H₂O-Na, AcNH₄-Na, HCl-Na 和 insoluble-Na 百分占比,如图 5 所示。由图 5 中可知:H₂O-Na 为煤中钠的主要形态,百分含量从高到低的顺序为:BS2>BS1>ZD, BS1 和 BS2 煤中 H₂O-Na 为 79.58% 和 85.38%,显著高于准东煤的 65.5%。值得关注的是 ZD 煤中 AcNH₄-Na 占比 19.57%,高于 BS1 和 BS2 煤的 10.32% 和 8.06%,这部分钠对煤热解过程和产物分布起着重要作用^[27]。

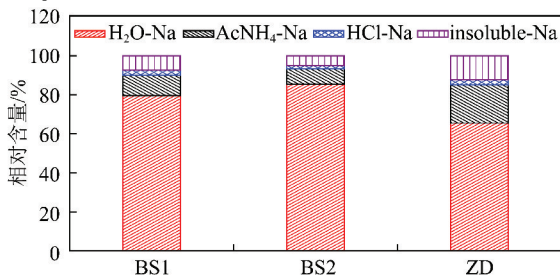


图 5 BS1, BS2 和 ZD 煤中钠形态占比

Fig. 5 Percentage of different sodium in BS1, BS2 and ZD coal

2.3.2 对热解产物的影响

基于水溶钠是白石湖煤中碱金属主要形态,选择水溶钠最高的 BS2 煤,研究不同前处理方法(水洗、醋酸铵洗、盐酸洗)对热解产物产率的影响,原煤(BS2-R)、水洗样(BS2-W)、醋酸铵洗样(BS2-A)和盐酸洗样(BS2-H)格金干馏焦油、水、净煤气和半焦产率如图 6 所示。由图 6 可知:水洗脱出总钠含量 85.38% 的 H₂O-Na 后,焦油产率从 14.80% 升高到 15.45%;而脱出占比仅为 8.06% 的 AcNH₄-Na 后,焦油产率则升高到 17.18%,净煤气产率从 20.35% 降低至 18.37%。表明 AcNH₄-Na 对 BS2 煤热解焦油抑制作用更强,这与刘辉等^[20]研究结果一致。需要说明的是钙也会影响产物产率,白石湖煤中钙主要为碳酸盐,水洗、醋酸铵洗不影响其含量^[13]。进一步通过盐酸洗后,焦油产率无明显变化,净煤气产率显著降低,而半焦产率升高,主要原因是酸洗过程同时脱出了 BS2 煤中促进气体生成的钠、钙等矿物质^[28]。

BS2 原煤及其经水洗、醋酸铵洗和盐酸洗后热解半焦分别记为 BS2-R-Char, BS2-W-Char, BS2-A-Char 和 BS2-H-Char。其比表面积及孔隙分别见表 8。由表 8 可知:醋酸铵洗后,BS2 煤半焦平均孔径和

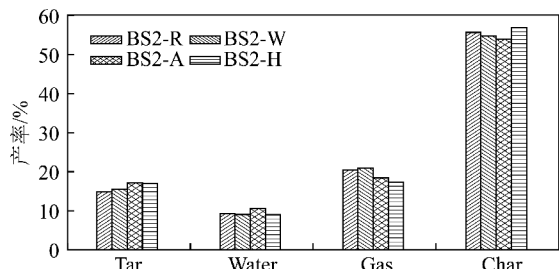


图6 样品 BS2-R, BS2-W, BS2-A 和 BS2-H 格金干馏产物产率

Fig. 6 Gray-King product yields of BS2-R, BS2-W, BS2-A and BS2-H

总孔体积明显降低, 比表面积无明显变化; 而酸洗使比表面积增加。

表8 BS2 煤及前处理样半焦表面积及孔隙

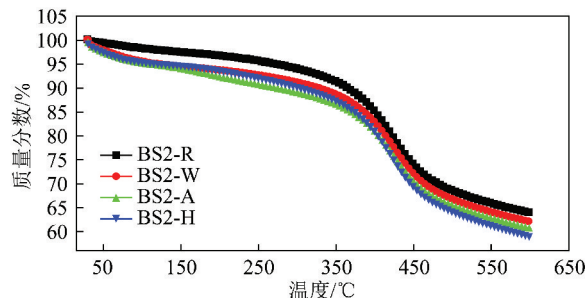
Table 8 Specific surface area and pore volume of char

样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
BS2-R-Char	167.98	2.71	0.113 9
BS2-W-Char	154.66	2.88	0.111 3
BS2-A-Char	163.44	2.33	0.095 4
BS2-H-Char	174.49	2.56	0.111 5

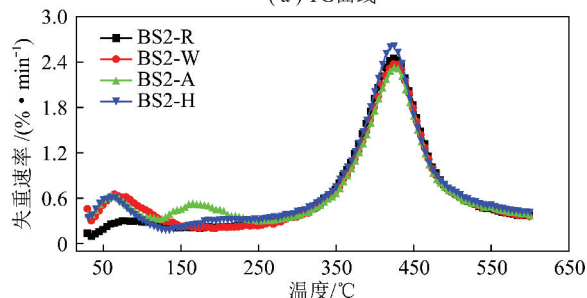
2.3.3 对热解动力学参数的影响

BS2 原煤 (BS2-R) 及其经水洗 (BS2-W)、醋酸铵洗 (BS2-A)、盐酸洗 (BS2-H) 后经热重分析仪热解获得的 TG, DTG 曲线如图 7 所示。按照文献 [30], 热解特性参数初始热解温度、最大热解速率及其对应温度、热解残余率见表 9。由表 9 可知: 醋酸铵洗和盐酸洗后, BS2-R 初始热解温度、最大热解速率有所提高, 而残余率降低。

采用煤热解过程动力学分析常用的 Coats and Redfern (CR) 方程^[25], 热重热解过程一般取 $n=1$ ^[12], 获得不同样品从初始热解温度到终温段的活化能、指前因子, 见表 10。由表 10 可知: 水洗、醋酸铵洗和盐酸洗后的 BS2 煤热解活化能和指前因子均降低。与 AAEM 对燃烧影响结果相反^[31], 不同存在形态的 AAEM 会使 BS2 热解活化能升高, 降低其一次热解反应活性, BS2-W, BS2-A, BS2-H 热解活化能从 BS2-R 的 40.00 kJ/mol 降低至 36.28, 33.33 和 34.65 kJ/mol, 这与邱朋华等^[12]通过分布活化能研究 AAEM 对准东煤热解影响的结果一致。热重热解采用的煤样粒度小、用量少, 生成的挥发分快速离开颗粒表面, 仅能反映煤一次热解反应过程, 钠的存在抑制了白石湖煤一次热解反应。另外, SATHE^[32]指出 AAEM 对煤热解的催化作用主要表现为促进二次热



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图7 BS2 原煤及其处理样热解 TG, DTG 曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of BS2-R, BS2-W, BS2-A and BS2-H

表9 BS2 原煤及其水洗、醋酸铵洗、盐酸洗样品热解特征参数

Table 9 Characteristic pyrolysis parameters of BS2-R, BS2-W, BS2-A and BS2-H

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$v_{\max}/$ ($\% \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_p/^\circ\text{C}$	$F/\%$
BS2-R	370	2.45	426	63.95
BS2-W	372	2.37	425	62.08
BS2-A	374	2.32	426	60.66
BS2-H	377	2.63	423	59.04

注: T_i 为初始热解温度; v_{\max} 为最大热解速率; T_p 为最大热解速率对应温度; F 为热解残余率。

表10 BS2 原煤及其水洗、醋酸铵洗、盐酸洗样品热解动力学参数

Table 10 Pyrolysis kinetic parameters of BS2-R, BS2-W, BS2-A and BS2-H

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	活化能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	指前因子/ min^{-1}	R^2
BS2-R	370 ~ 600	40.00	157	0.974
BS2-W	372 ~ 600	36.38	84	0.983
BS2-A	374 ~ 600	33.33	49	0.982
BS2-H	377 ~ 600	34.65	61	0.973

解反应, 生成更多的小分子。因此, 通过水、醋酸铵和盐酸预处理方法脱出白石湖煤中不同形态的钠, 一方面可促进热解一次热解反应, 生成更多挥发分产物; 另一方面也能在格金干馏装置或固定床热解炉中减

少钠对二次热解反应的催化作用,有利于获得更高产率的焦油。其中脱出 $\text{AcNH}_4\text{-Na}$ 后,活化能降低最为明显,对焦油抑制作用更强,与前面格金焦油产率结果一致。

3 结 论

(1) 白石湖煤具有较高的挥发分、氢和氧元素含量,以及 H/C 和 O/C 原子比。BS1 和 BS2 煤热解焦油和煤气产率较高,固定床热解获得其热解焦油产率分别为 13.98% 和 13.75%,远高于准东煤的 1.61%。

(2) 白石湖煤热解煤气组成以 H_2 , CH_4 和 CO 为主;焦油具有较低的密度和较高 H/C 原子比,4 组分中饱和分和芳香分总和占比 58.28%, $<360\text{ }^\circ\text{C}$ 的柴油馏分占比 65.60%;半焦挥发分、氧含量及 H/C 原子较高。

(3) BS1 和 BS2 煤中 $\text{H}_2\text{O-Na}$ 占比分别为 79.58% 和 85.38%,显著高于准东煤的 65.5%; $\text{Ac-NH}_4\text{-Na}$ 占比仅为 10.32% 和 8.06%,低于准东煤的 19.57%,预处理脱出 $\text{H}_2\text{O-Na}$ 和 $\text{AcNH}_4\text{-Na}$ 后,BS2 煤格金干馏焦油产率从 14.80% 分别增加到 15.45% 和 17.18%。

(4) BS2 煤经水洗、醋酸铵洗和盐酸洗处理后,热重热解初始温度升高,活化能和指前因子均降低,表明脱出不同形态钠有利于促进白石湖煤热解一次反应进行,同时可降低挥发产物二次热解反应,其中 $\text{AcNH}_4\text{-Na}$ 尤为明显。

参考文献 (References):

[1] 尚建选,马宝岐,张秋民,等. 低阶煤分质转化多联产技术[M]. 北京:煤炭工业出版社,2013:50-67.
SHANG Jianxuan, MA Baoqi, ZHANG Qiumin, et al. Poly-generation technology of low rank coal conversion utilization[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2013:50-67.

[2] LIU Quanrun, HU Haoquan, ZHOU Qiang, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. Fuel, 2004, 83:713-718.

[3] 裴贤丰. 低阶煤热转化产品特性影响因素研究及展望[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1):33-37.
PEI Xianfeng. Research and development of thermal conversion characteristics for low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1):33-37.

[4] TIAN Bin, QIAO Yingyun, TIAN Yuanyu, et al. Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG-FTIR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 121:376-386.

[5] STRUGNELL B, PATRICK J W. Rapid hydrolysis studies on coal and maceral concentrates[J]. Fuel, 1996, 75:300-306.

[6] 高志芳,张更,郑明东,等. 低阶煤显微组分对混煤热解过程含

氧官能团析出及转移规律的影响[J]. 过程工程学报, 2014, 14(6):984-988.

GAO Zhifang, ZHANG Geng, ZHENG Mingdong, et al. Effects of low-rank coal macerals on evolution of oxygen functional groups in pyrolysis of mixed coals[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(6):984-988.

[7] ZHAO Yunpeng, HU Haoquan, JIN Lijun, et al. Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92:780-786.

[8] JIME'NEZ A, MARTI'NEZ-Tarazona M R, SUA'Rez-Ruiz I. The mode of occurrence and origin of chlorine in Puertollano coals (Spain)[J]. Fuel, 1999, 78:1559-65.

[9] LEON Roets, CHRISTIEN A Strydom, JOHN R Bunta, et al. The effect of acid washing on the pyrolysis products derived from a vitrinite-rich bituminous coal[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 116:142-151.

[10] 杨群,常海洲,杜帅,等. 五彩湾煤镜质组与惰质组在热解中的相互作用[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(11):1295-1302.
YANG Qun, CHANG Haizhou, DU Shuai, et al. Pyrolysis interaction between vitrinite and inertinite from Chinese Wucuiwan coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(11):1295-1302.

[11] HAYASHI J, MORI T, AMAMOTO S, et al. Flash pyrolysis of brown coal modified by alcohol-vapor explosion treatment[J]. Energy & Fuels, 1996, 10(5):1099-1107.

[12] 邱朋华,赵岩,陈希叶,等. 碱及碱土金属对准东煤热解特性及动力学影响分析[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(10):1178-1189.
QIU Penghua, ZHAO Yan, CHEN Xiye, et al. Effects of alkali and alkaline earth metallic species on pyrolysis characteristics and kinetics of Zhundong coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(10):1178-1189.

[13] 张冀,韦波,田继军,等. 新疆哈密三塘湖特大整装煤田中-下侏罗统煤层煤质及煤相特征[J]. 地质学报, 2015, 89(5):917-930.
ZHANG Ji, WEI Bo, TIAN Jijun, et al. Characteristics of coal quality and coal facies of middle-lower jurassic coal seam in large ready coalfield of the Santanghu Basin, Hami, Xinjiang[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(5):917-930.

[14] 白效言. 小粒径低阶煤热解特性试验研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(5):76-79.
BAI Xiaoyan. Experimental research on pyrolysis characteristics of small particle size low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(5):76-79.

[15] 朱川,曲思建,张景,等. 准东煤层中钠的分布与浸出行为[J]. 煤炭学报, 2016, 41(6):1554-1559.
ZHU Chuan, QU Sijian, ZHANG Jing, et al. Distribution and leaching behavior of sodium in Zhundong coal seam[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(6):1554-1559.

[16] ACEVEDO B, BARRIOCANAL C. The influence of the pyrolysis conditions in a rotary oven on the characteristics of the products [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 131:109-116.

- [17] COSTA A, FLORES D, SUÁREZ Ruiz I, et al. The importance of thermal behaviour and petrographic composition for understanding the characteristics of a Portuguese perhydrous Jurassic coal [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 84: 237-247.
- [18] HANSON S, PATRICK J W, WALKER A. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification [J]. *Fuel*, 2002, 81: 531-537.
- [19] MOKONE J Roberts, RAYMOND C Everson, HEIN W J P Neomagus, et al. The characterisation of slow-heated inertinite- and vitrinite-rich coals from the South African coalfields [J]. *Fuel*, 2015, 158: 591-601.
- [20] 刘辉, 赵登, 姜雷霄, 等. 羧酸钠对准东煤热解过程的影响 [J]. *化工学报*, 2016, 67(11): 4795-4801.
LIU Hui, ZHAO Deng, JIANG Leixiao, et al. Effect of sodium carboxylate on pyrolysis of Zhundong coal (H-form coal) [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(11): 4795-4801.
- [21] 孙庆雷, 林云良, 祝贺, 等. 煤岩显微组分热解过程中硫化氢的逸出特性 [J]. *山东科技大学学报*, 2013, 32(1): 32-37.
SUN Qinglei, LIN Yunliang, ZHU He, et al. Evolution characteristic of H₂S during pyrolysis of Yanzhou coal macerals [J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology*, 2013, 32(1): 32-37.
- [22] 林建英, 李文英, 常丽萍, 等. 煤岩有机显微组分热解过程中 HCN 和 NH₃ 生成规律的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(6): 663-667.
LIN Jianying, LI Wenying, CHANG Liping, et al. Studies on the formation of HCN and NH₃ during coal macerals pyrolysis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(6): 663-667.
- [23] YANG Jingbiao, CAI Ningsheng. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2006, 34(6): 650-654.
- [24] SHI Yanyan, LI Shuyuan, HU Haoquan. Studies on pyrolysis characteristic of lignite and properties of its pyrolysates [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 95: 75-78.
- [25] XU Ying, ZHANG Yongfa, ZHANG Guojie, et al. Low temperature pyrolysates distribution and kinetics of Zhaotong lignite [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 114: 11-19.
- [26] 吴东阳. 准东煤热解过程中羧酸钠的转化及其对热解特性的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
WU Dongyang. Transformation of carboxylic sodium in the process of Zhun Dong coal pyrolysis and its influence on the pyrolysis characteristic [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [27] LEON Roets, JOHN R Bunt, HEIN W J P Neomagus, et al. The effect of added minerals on the pyrolysis products derived from a vitrinite-rich demineralised South African coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 121: 41-49.
- [28] ZHANG Shengfu, ZHU Feng, BAI Chenguang, et al. Thermal behavior and kinetics of the pyrolysis of the coal used in the COREX process [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 660-666.
- [29] 刘辉, 许连飞, 朱书骏, 等. 水溶钠对准东煤快速热解煤焦燃烧特性的影响 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41(5): 1259-1265.
LIU Hui, XU Lianfei, ZHU Shujun, et al. Effect of water-soluble sodium on combustion characteristics of Zhundong rapidly pyrolyzed coal char [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(5): 1259-1265.
- [30] SATHE C, HAYASHI J I, LI C Z, et al. Release of alkali and alkaline earth metallic species during rapid pyrolysis of a Victorian brown coal at elevated pressures [J]. *Fuel*, 2003, 82(12): 1491-1497.