

低阶烟煤热解过程中氯的迁移释放特性研究

赵 宁¹, 刘 东^{1,*}, 郭中山², 周家顺¹, 龚 鑫¹, 于 冉¹, 王 峰²

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580;

2. 神华宁夏煤业集团有限责任公司煤制油分公司, 宁夏 银川 751410)

摘 要: 为探明氯元素在低阶烟煤热解过程中的释放机制行为, 采用热重红外光谱质谱(TG-IR-MS)联用技术和管式热解炉, 考察热解温度、粒径等级、升温速率对陕北低阶烟煤热解过程中氯的迁移转化行为特性的影响, 并建立氯迁移释放动力学模型。红外光谱和质谱分析结果表明, 陕北低阶烟煤热解气体产物中含氯组分主要为 HCl 和微量的 Cl₂。管式炉热解过程中, 相比于粒径和升温速率而言, 氯的释放率受温度影响最为显著。在 300–800 °C, 随着温度升高, 煤中氯的释放率迅速增大, 800 °C 时氯的释放率为 49.5%; 半焦中氯的分布率逐渐减小, 焦油和热解气中氯的分布率逐渐增大。煤样粒径为 3.0–4.0 mm 时, 氯的释放率达到最大值 35.8%; 粒径的变化也会一定程度影响热解产物中氯的分布率。提高热解升温速率有利于挥发分的释放, 升温速率为 15–25 °C/min 时, 煤中氯的释放率变化趋势明显, 但过高的升温速率不利于煤中氯的释放。热解焦油中氯元素主要以无机含氯化合物的形式存在, 超纯水萃取可明显降低焦油中氯的含量。低阶烟煤中低温热解过程中, 氯释放的活化能均在 20 kJ/mol 左右。

关键词: 低阶烟煤; 热解; 焦油; TG-IR-MS; 动力学

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

Investigation on transferring and release characteristics of chlorine during pyrolysis of low rank coal

ZHAO Ning¹, LIU Dong^{1,*}, GUO Zhong-shan², ZHOU Jia-shun¹, GONG Xin¹, YU Ran¹, WANG Feng²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University Of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

2. CTL Chemical of SNCG, Yinchuan 751410, China)

Abstract: In order to reveal the release mechanism of chlorine(Cl) in low rank coal during pyrolysis process, a low rank coal from northern Shaanxi was pyrolyzed at different temperatures, particle sizes and heating rates in a tubular reactor and a Thermo Gravimetric-Infrared-Mass spectrometry (TG-IR-MS) to investigate the transferring and release characteristics of Cl during pyrolysis process. The dynamic model of Cl transferring and release was built based on the process of coal pyrolysis. The results show that the chloric species from the pyrolysis of low rank coal is HCl and little Cl₂, and the temperature strongly influences the release rate of Cl during pyrolysis in the tubular reactor. With the pyrolysis temperature increasing from 300 to 800 °C, the release rate of Cl increases significantly, reaching to 49.5% at 800 °C, while the fraction of Cl in the char decreases and the fraction of Cl in coal tar and pyrolysis gas increases gradually. The release rate of Cl has a maximum of 35.8% as the particle size is 3.0–4.0 mm. The particle size also affects the distribution of Cl in pyrolysis products. Moreover, increasing the heating rate is beneficial to the devolatilization, and the release rate of Cl in coal changes obviously as the heating rate is 15–25 °C/min, but much higher heating rate will result in the decrease of the release rate of Cl in coal. Most Cl species in the coal tar is in form of water-soluble inorganic chlorides, and therefore the ultrapure water can present a better performance to remove chlorides. The release activation energy of chlorine in pyrolysis is about 20 kJ/mol.

Key words: low rank coal; pyrolysis; coal tar; TG-IR-MS; dynamics

2017 年, 煤炭在中国能源生产和消费构成中分别占 68.6% 和 60.4%, 以煤为主是符合中国资源禀赋的不可变化的事实。中国煤炭资源相对丰富, 低阶煤占中国已探明储量的 55%。陕北地区侏罗纪煤田累计探明储量 1.279×10^{14} kg, 占全省累计探

明储量的 76%^[1]。其中, 主要为长焰煤、不黏煤和弱黏煤, 具有特低灰、特低硫、高发热量的特点, 是优质的热解原料煤和化工用煤^[2]。通过热解技术提取低阶煤中的焦油和煤气, 是实现陕北地区低阶煤资源梯级分质利用的有效途径^[3,4]。随着机采技术

Received: 2019-04-23; Revised: 2019-06-12.

* Corresponding author. Tel: 0532-86980381, E-mail: liudong@upc.edu.cn.

The project was supported by the National Key Research and Development Project of China (2017YFB0602500).

国家重点研发计划项目(2017YFB0602500)资助

的发展,粉煤产率不断增加,高效清洁利用这些副产的粉煤资源(尤其是挥发分较高的低阶粉煤)的任务日益突出而迫切^[5]。其中,氯元素是煤中有害的微量元素之一,其在煤转化过程中产生的 HCl、Cl₂ 或有毒有机氯化物(如多氯二苯并二噁英、多氯二苯并呋喃等)容易对大气环境和人类健康造成严重危害^[6]。当煤中氯含量超过 0.3% 时,将严重腐蚀锅炉管道和炭化室炉壁,并在设备中产生结皮和堵塞现象,使设备寿命缩短。中国煤中氯含量一般在 0.01%–0.20%,大部分含量小于 0.05%,少部分含量在 0.05%–0.15%,属于低氯煤^[7]。研究氯元素在低阶烟煤热解过程中的迁移规律,有助于指导氯元素在源头上的排放控制。

目前,关于煤中氯元素在煤炭加工过程中的释放特性已经开展了一系列研究工作,但主要集中在燃烧和气化过程中氯元素的迁移和转化行为,对煤中低温热解过程中氯的迁移释放特性研究报道较少^[8–20]。燃烧和气化过程中,煤在高温下发生较为充分的氧化反应;热解过程中,煤中发生弱共价键解离、裂解和缩聚等一系列复杂反应,形成半焦、焦油和煤气等。而煤的热解机理、产物性质及分布情况均受到煤的变质程度、热解温度、煤样粒径、热解气氛和传热等条件的影响,其氯元素的释放特性也受到热解过程的影响。李寒旭等^[8]借助 TGA-MS 研究发现,煤在燃烧过程中氯析出存在三个 HCl 析出峰。Wang 等^[9]采用 TG-DSC-MS 发现烟煤热解时释放的氯主要为 HCl 且 Cl₂ 的离子电离强度很低。Yudovich 等^[10]研究了煤中氯的赋存形式与来源,认为煤中氯主要以有机氯为主。Shao 等^[11]研究表

明,氯在煤的热加工过程中主要以 HCl、Cl₂ 等气态形式从煤中释放。Rahim 等^[12]在 400–900 ℃ 条件下,利用三种反应器研究了桉树皮热解过程中氯的释放特性和氯元素在产物中的分配规律。Frigge 等^[13]利用夹带式流场反应器研究了美国高硫高挥发性烟煤中氯的释放规律;在 1100 ℃ 热解条件下,煤中 15% 的氯迁移至气相中。李震等^[14]通过研究煤热解和高温燃烧水解过程中氯的释放特性,认为热解过程中氯的释放率低于同温度下燃烧和气化时的释放率,并建立了煤中氯赋存的吸附模型。王锦平等^[15–17]研究了不同气氛、热解温度、时间对煤中氯热解释放的影响,并建立了煤在热解过程中氯释放的数学模型。本研究针对目前低阶烟煤中低温热解过程中氯元素释放规律研究的不足,以陕北低阶烟煤为原料,在热重-红外光谱-质谱仪(TG-IR-MS)和管式热解炉中考察热解温度、煤样粒径和升温速率对陕北煤热解过程中氯释放和迁移规律的影响,并对热解焦油中氯赋存形态进行分析;通过建立煤热解过程中氯释放动力学模型,系统揭示氯元素在热解过程中的释放机制,为实现陕北低阶粉煤清洁转化和环境保护提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原料

实验中所选取的煤样为陕北神木低阶烟煤。煤样经机械破碎、筛分后选取粒径为小于 6 mm 的煤样进行热解实验。实验前筛分所得煤样在 110 ℃ 干燥 2 h 后保存于干燥器中待用。煤样及半焦的工业分析、元素分析以及氯含量见表 1。由表 1 可知,陕北低阶烟煤属于典型的低氯煤。

表 1 煤样的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal sample

<i>d</i> /mm	Proximate analysis <i>w_d</i> /%			Ultimate analysis <i>w_{daf}</i> /%				<i>w_{d,cl}</i> [*] /(μg·g ⁻¹)
	A	V	FC	C	H	N	S	
<6	5.74	32.23	62.03	81.62	4.97	0.97	0.29	710
0.0–1.0	7.24	31.88	60.88	79.98	4.81	1.00	0.38	793
1.0–2.0	4.68	32.58	62.74	80.51	4.91	1.04	0.26	688
2.0–3.0	5.15	32.66	62.19	81.05	5.00	1.00	0.25	636
3.0–4.0	5.22	32.62	62.16	80.74	4.99	1.00	0.27	600
4.0–5.0	5.12	32.20	62.68	81.16	5.00	1.04	0.25	569
5.0–6.0	5.16	32.40	62.44	80.86	4.99	1.02	0.26	565

*: By ECS3000

1.2 实验装置和实验方法

1.2.1 热重-红外光谱-质谱仪(TG-IR-MS)联用试验

TG-IR-MS 联用系统由法国赛特拉姆公司

(SETARAM)生产的 SETSYS Evolution 16/18 高温热分析仪、德国布鲁克(Bruker)公司生产的 Tensor27 红外光谱仪和德国普法(PFEIFFER)公司生产的 OMNI star 质谱仪组成。实验过程中,称取

15 mg 低阶烟煤煤样置于热分析仪的专业氧化铝坩埚中。煤样受热分解逸出的气体随载气从热重分析仪(TG)出口通过密闭恒温导管一分为二,同时进入红外光谱仪(FT-IR)和质谱仪(MS)中。热重实验条件:室温到 1000 ℃,升温速率 10 ℃/min,在高纯氮气保护下进行热解实验。红外实验条件:波数为 600–4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 16 次。质谱实验条件:采用 gas-tight 封闭式离子源,检测器 C-SEM/Faraday。

1.2.2 管式炉热解实验

热解实验反应装置示意图见图 1。核心设备以合肥科晶公司研制的 OTF 系列实验装置作为热解反应系统,其余还包括供气系统、产物冷凝冷却和产物收集系统等。其中,热解反应管为内径 65 mm,管长 500 mm,前后端均密封防止气体泄漏;热解管油气出口填入石英棉(900 ℃高温煅烧),防止煤粉被气流带出反应管。

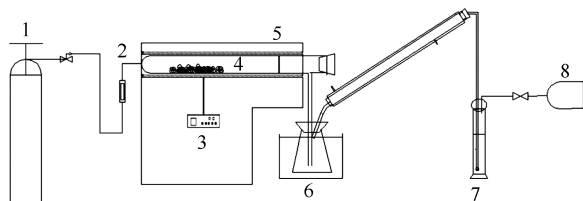


图 1 热解实验装置示意图

Figure 1 Pyrolysis experimental system

1: N_2 cylinder; 2: flowmeter; 3: pyrolysis device;

4: pyrolytic reaction tube; 5: silica wool;

6: low & constant temperature bath;

7: gas washing bottle with acetone; 8: gas collection bag

1.2.3 实验方法

热解气氛 N_2 通过流量调节阀控制进入热解反应器中的流量,气体流量计实时显示 N_2 流量。实验时,称取 100 g 煤样(粒径小于 6 mm)放入热解反应炉反应管中,通入热解气氛 N_2 10 min 后,以设定的升温速率升至预设温度(300–800 ℃,间隔为 100 ℃)并保持 15 min。热解气相依次通过接收瓶和冷凝管(–10 ℃)冷凝热解气,不可凝热解气经湿式流量计计量后收集于集气袋中。实验结束后,将接收瓶中液相产物转移至分液漏斗中,获得热解水和焦油;用丙酮冲洗冷凝管、接收瓶和整个装置管线,并与分液所得焦油混合;所得液相产物分别计量后保存。热解生成的半焦称量、收集,保存于干燥器中。每组实验重复三次,以保证实验数据的准确性和精度。

1.2.4 产物分析

采用德国 Elementar Various EL cube 元素分析仪分析焦油和半焦的元素组成。

对热解所得焦油进行离心脱水,脱水后焦油用超纯水萃取四次,测定萃取前后焦油中氯含量。

采用美国 Thermo Fisher Scientific ECS3000 测定热解产物中氯元素的总含量。样品中的氯元素,在高温、富氧条件下转化为 HCl 气体,被载气带入微库仑滴定池中进行检测。样品在燃烧过程中可获得更高的气化温度和较高的分压,有利于氯元素转化为 HCl,从而提高氯元素的回收率,使之接近理论回收率 100%^[21]。仪器工作条件设定:汽化段温度 1000 ℃,燃烧段温度 1000 ℃;氧气流量 300 mL/min,氩气流量 100 mL/min;偏压–350 mV,增益 10。仪器检测所需材料:标准煤样,氯的质量分数为 0.111%,国家煤炭质量监督检验中心;标准油样,氯的浓度为 100、300 $\mu\text{g/g}$,石油化工科学研究院;标准溶液,氯的浓度为 100 mg/g、300 mg/L,石油化工科学研究院。

为评价原煤在热解过程中氯元素的释放能力,本研究引入释放率的概念,定义为:

$$\eta = (\text{Cl}_c - w_s \text{Cl}_s) / \text{Cl}_c \times 100\% \quad (1)$$

$$F_s = w_s \text{Cl}_s / \text{Cl}_c \times 100\% \quad (2)$$

$$F_l = w_l \text{Cl}_l / \text{Cl}_c \times 100\% \quad (3)$$

$$F_g = 100\% - F_s - F_l \quad (4)$$

式中, η 为氯的释放率,%; F_s 、 F_l 、 F_g 分别表示氯元素在固、液、气三相中的分布率,%; Cl_s 、 Cl_l 、 Cl_c 分别表示半焦、液相、煤样的总氯含量, $\mu\text{g/g}$; w_s 、 w_l 分别表示半焦收率和液相收率,%。

2 结果与讨论

2.1 TG-IR-MS 分析

低阶烟煤热解实验的 TG 和 DTG 曲线见图 2。由图 2 可知,陕北低阶烟煤热解存在两个失重峰。第一个热解失重阶段是由煤样中水分的不断减少而导致的,对应峰值温度为 95 ℃。Huggins 等^[22]借助 X-ray 证实,煤中的氯主要以氯离子形式存在于煤的水分子中,在热加工过程中以 HCl 的形式析出。李寒旭等^[8]认为,煤热加工过程中 HCl 的析出特性与水分的析出关系密切。蒋旭光等^[23]研究表明,煤中氯的含量随水分的增加有升高的趋势,但该结论有待进一步验证。第二个热解失重阶段是由挥发性组分的大量逸出而导致的,对应峰值温度为 440 ℃。随着温度的不断升高,煤中不同吸附态的氯会逐渐

释放出来,且低温阶段氯的释放率受其挥发分含量的影响很明显^[24]。

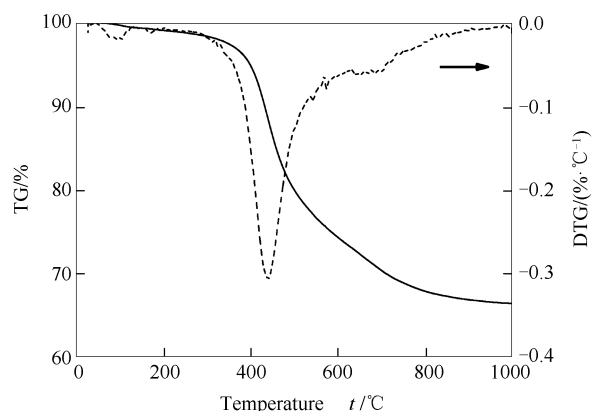


图2 煤样热解的TG-DTG曲线

Figure 2 TG-DTG curves during coal pyrolysis

低阶烟煤热解气体产物质谱分析和红外分析见图3和图4。低阶烟煤热解过程中主要经历干燥脱气、裂解和缩聚三个主要阶段^[25]。热解气体各组分的生成与低阶煤中所含官能团的裂解有关,在温度的影响下含氧官能团、羟基、醚键、脂肪侧链等发生裂解,生成 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 和 $C_{2-3}H_n$ 等热解气体产物^[26]。陕北低阶烟煤热解过程中 H_2O 的生成主要分为第一阶段(100℃左右)的自由水蒸发、脱附和第二阶段(400℃后)脱羟基所产生的水。 H_2 的释放过程中双峰型较为明显,第一阶段(350–500℃) H_2 的释放主要是裂解脱气反应造成;第二阶段(600–900℃) H_2 的产生是由煤缩聚反应生成。 CH_4 主要归于低阶烟煤中脂肪侧链和芳香侧链断裂,在500–650℃释放量最大。热解气中 CO_2 主要来自于含氧官能团的分解,在400℃达到最大值。

煤的加工利用过程中氯的析出特征研究表明,在热解过程中80%以上的煤中氯在600℃以前以HCl的形式释放^[27]。TGA-MS对煤燃烧时氯的析出特征的研究表明,HCl共有三个析出峰,首先析出的氯主要以氯离子形式吸附在煤的发达孔隙中;其次析出的氯是以键的形式与煤的有机结构相连;第三析出峰一般只存在于较高氯含量的煤中^[28]。Tsubouchi等^[29]研究发现,煤粉中的氯在800℃热加工时,69%–89%以HCl形式析出,继续升高温度,仅有非常少的氯以 Cl_2 形式析出。王学斌等^[30]对烟煤热解气相产物中含氯组分进行分析,发现含氯组分均为HCl, Cl_2 的离子强度很低。由图3可知,陕北低阶烟煤中氯的析出特性得到相似的结论,热解气体产物中 Cl_2 和氯代烷烃的离子强度峰形较

低,不太明显。HCl的红外光谱在2886 cm^{-1} 处有若干尖锐吸收峰。由图4可知,在波数为2886 cm^{-1} 附近有一个很明显的突起,分析认为主要是低阶烟煤热解气相产物中HCl的特征吸收峰。

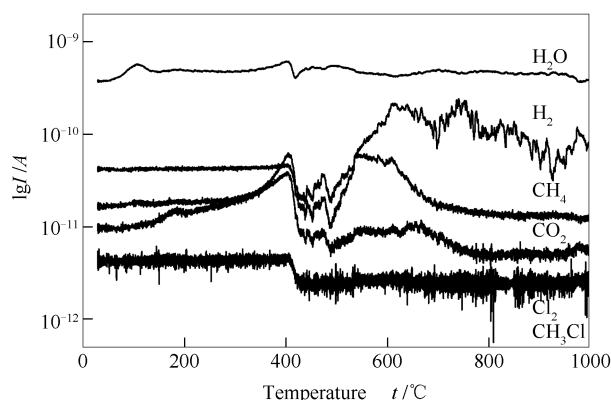


图3 煤样热解气体产物的质谱曲线

Figure 3 MS curves of gases released during coal pyrolysis

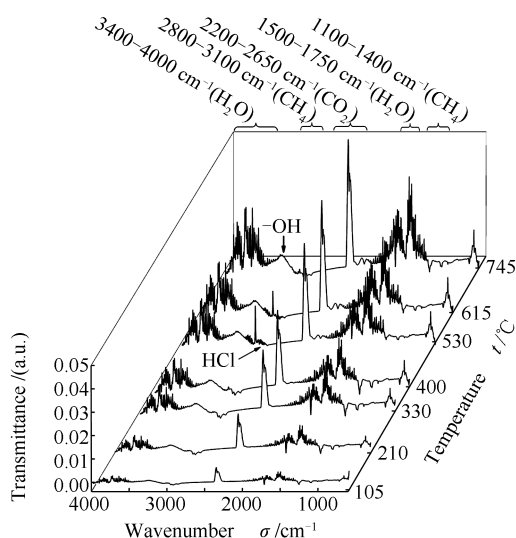


图4 煤样热解气体产物的FT-IR光谱谱图

Figure 4 FT-IR 3D spectra of gases released during coal pyrolysis

2.2 温度对氯释放的影响

在煤样粒径<6 mm、升温速率10℃/min、恒温时间15 min的条件下,考察热解终温对低阶烟煤热解过程中氯元素释放特性的影响。热解温度对低阶烟煤热解过程中半焦产率和氯的释放率的影响见图5。由图5可知,随着热解温度的不断升高,煤的热解反应进行程度越深,有机质分解的越彻底,煤中挥发性物质释放越彻底,半焦产率逐渐降低。煤中氯的释放率亦随着温度的升高而增加,由300℃时的2.6%逐渐增加到800℃时的49.5%。热解温度低于600℃时,仅有以C–Cl键形成的有机氯、水溶性

的氯和少部分无机氯释放,氯的释放率较低且增加较为平缓^[16];温度提高至 800 ℃时,煤中氯的释放率由 600 ℃时的 19.5% 显著提高至 49.5%,说明热解终温是影响煤热解过程中氯释放的主要因素之一,氯会随着温度的升高而逐渐释放出来。800 ℃时残余的氯更为稳定,需更高的热解温度才能完全释放。热解温度的升高使得煤中氯化物的分解加剧,Cl 不断从煤中挥发出来,这与煤中大部分易挥发微量元素的释放规律是一致的^[31]。

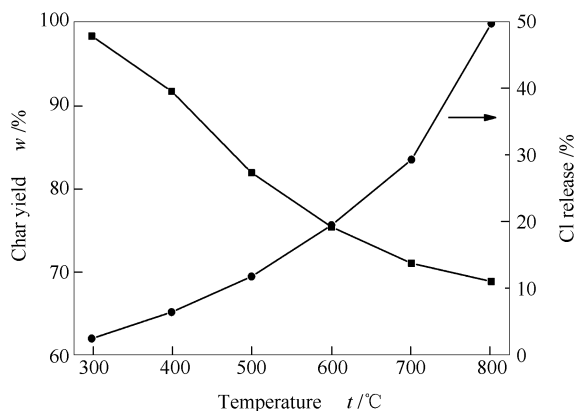


图 5 温度对半焦产率和氯释放率的影响

Figure 5 Effect of temperature on char yield and chlorine release

低阶烟煤热解过程中,煤中的含氯化物发生分解并迁移到固、液、气三相热解产品中。热解温度对低阶烟煤热解所得热解产物中氯分布率的影响见图 6。由图 6 可知,氯在热解产物中的分布率与热解温度有关。随着热解温度的升高,半焦中氯的分布率逐渐减小,而焦油和热解气中氯的分布率逐渐增大。热解温度高于 600 ℃时,焦油和热解气中氯的分布均有所增加,特别是热解气中氯的分布率增加幅度较大,由 600 ℃时的 10.2% 增加至 800 ℃时的 36.7%。热解温度的升高有利于氯元素更充分地挥发进入焦油和热解气中,氯向热解气中迁移的趋势大于向焦油中迁移的趋势。

研究人员主要通过分析半焦和热解气中氯元素的变化,进而研究煤热解过程中氯元素的迁移规律,直接对焦油中氯元素迁移规律和赋存形态的研究比较少。热解液相产物中的氯元素主要以无机盐(NH_4Cl)和有机胺类盐酸盐等含氯化物的形式存在^[18]。采用超纯水萃取的方法,可将热解焦油中大部分可溶于水的含氯化物(主要为无机氯)分离出来。萃取前后焦油中氯元素的含量变化见图 7。

由图 6 和图 7 可知,随着热解温度的升高,热解

液相产物中氯的分布率逐渐增大,而焦油中氯的含量逐渐降低。热解温度的升高导致煤中氯元素更多地以无机氯化物的形态迁移至热解水中。同时,由图 7 还可知,焦油中的氯可通过超纯水萃取的方式脱除,脱除率大于 80%。高温有利于煤中氯的释放及氯元素与焦油中有机物的结合,生成不易溶于水的有机含氯化物。随着热解温度升高,萃取后焦油中的氯含量逐渐增大。萃取前焦油中氯含量最大值为 54.8 $\mu\text{g/g}$ (500 ℃时),萃取后焦油中氯含量最大值为 8.31 $\mu\text{g/g}$ (800 ℃时),说明热解焦油中氯的赋存形态主要为较易溶于水的无机含氯化物。中低温煤焦油深加工过程中,可通过水洗和脱水的方式对焦油中的氯进行脱除分离。

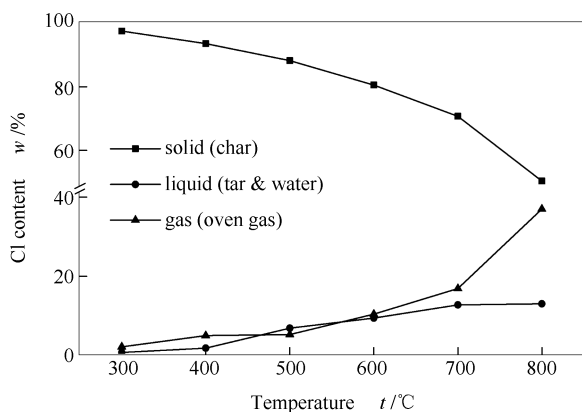


图 6 温度对热解产物中氯分布率的影响

Figure 6 Effect of temperature on content of chlorine in pyrolysis products

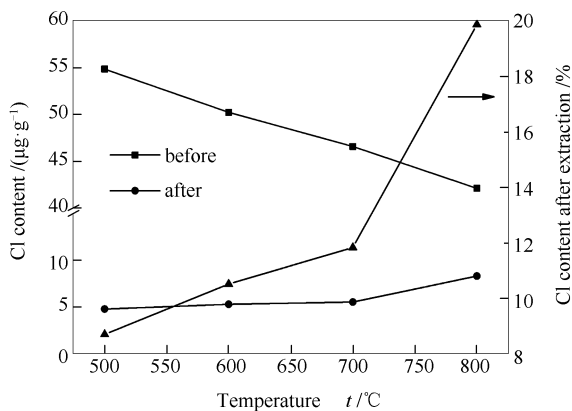


图 7 萃取前后焦油中氯元素的含量变化

Figure 7 Content variation of chlorine in coal tar before and after extraction

2.3 粒径对氯释放的影响

在热解终温 600 ℃、升温速率 10 ℃/min、恒温时间 15 min 的条件下,考察煤样粒径对低阶烟煤热解过程中氯元素释放特性的影响。煤样粒径对低阶烟煤热解过程中半焦产率和氯的释放率的影响见图

8. 煤样粒径是影响孔隙率的主要因素之一,孔隙率通过传质、传热和二次反应影响加热速率和挥发分从煤内逸出速率^[32]。由图 8 可知,随着煤样粒径增大,热解半焦的产率呈现先减小后增加的趋势,氯的释放率随粒径的变化则与半焦产率相反,呈先增大后减小的趋势。煤样粒径为 3.0–4.0 mm 时,氯的释放率达到最大值 35.8%。煤样为 0.0–1.0 mm 较小粒径时,煤样床层堆积紧密,挥发分逸出阻力较大,不利于氯的释放。同时,受煤岩组成可磨性不同的影响,煤在破碎过程中,煤中各组分破碎程度不同,有机质含量和矿物质含量在各粒级组分中含量不一致。矿物质颗粒易富集于较小颗粒煤样中,使得较小粒径煤样中惰性组分含量增加,导致热解过程中挥发分释放量减少,进而导致氯的释放率降低^[33]。不同粒径煤的 TGA-FTIR 结果表明,小粒径煤样中氯释放 HCl 的初始释放温度和最大释放温度有所提高^[34,35]。随着煤样增大到 5.0–6.0 mm 较大粒径时,煤样的比表面积减小,热解反应所需活化能增大,使得氯的释放率低于煤样粒径为 3.0–4.0 mm 的较小粒径煤样^[36]。

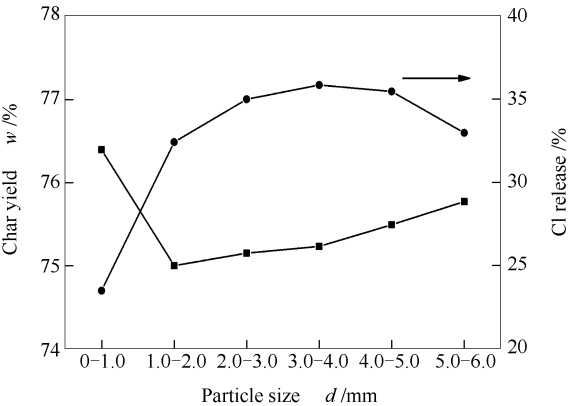


图 8 粒径对半焦产率和氯释放率的影响
Figure 8 Effect of particle size on char yield and chlorine release

煤样粒径对低阶烟煤热解产物中氯分布率的影响见图 9。由图 9 可知,随着煤样粒径的增大,半焦中氯的分布率先迅速减少后缓慢增加,热解气中氯的分布率与半焦恰好相反,焦油中氯的分布率增加幅度较小。煤样粒径为 3.0–4.0 mm 时,半焦中氯的分布率最小为 64.2%。当煤样粒径小于 3.0 mm 时,随着煤样粒径增大,床层孔隙增大,挥发分从床层逸出阻力减小,挥发分在颗粒外部的二次反应增加了氯在气相中的分布率。当煤样粒径大于 3.0 mm 时,随着煤样粒径增大,挥发分从颗粒内部向外逸出阻力增大,脱出时间延长,导致部分挥发分无法完全释放,

进而致使热解气中氯的分布率逐渐降低。

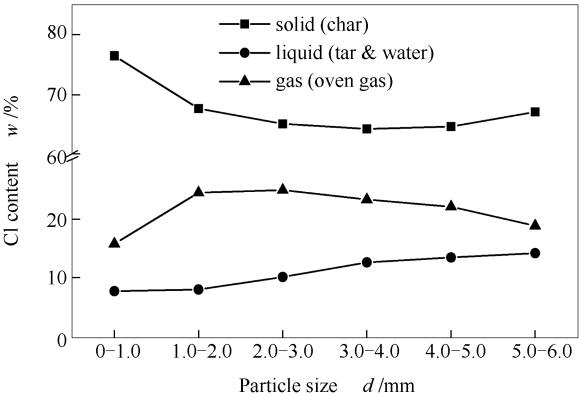


图 9 粒径对热解产物中氯分布率的影响
Figure 9 Effect of particle size on distribution of chlorine in pyrolysis products

2.4 升温速率对氯释放的影响

在煤样粒径<6 mm、热解终温 600 ℃、恒温时间 15 min 的条件下,考察升温速率对低阶烟煤热解过程中氯元素释放特性的影响。升温速率对低阶烟煤热解过程中半焦产率和氯的释放率的影响见图 10。

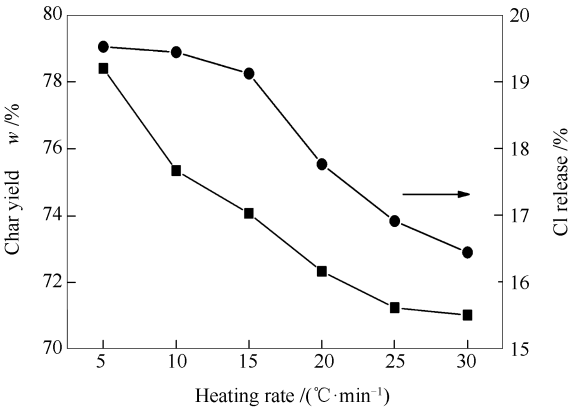


图 10 升温速率对半焦产率和氯释放率的影响
Figure 10 Effect of heating rate on char yield and chlorine release

由图 10 可知,随着升温速率的增大,半焦产率和氯的释放率均逐渐减小。当升温速率为 15–25 ℃/min 时,煤中氯的释放率的变化率较大,氯的释放率由 15 ℃/min 时的 19.1% 降低至 25 ℃/min 时的 16.9%。当升温速率大于 25 ℃/min 时,半焦产率和氯的释放率的变化率逐渐减小,半焦产率和氯的释放率逐渐趋于稳定。热解终温相同时,随着热解升温速率的增加,煤结构受到强烈的热冲击,导致煤中挥发分迅速裂解,煤气和焦油产率增加,半焦产率降低。当升温速率较低时,煤样在低温下热解时间延长,热解反应的选择性增强,容易发生平行和

顺序的热缩聚反应,导致半焦产率较高。因此,过度提高升温速率不利于煤中氯的释放。

升温速率对低阶烟煤热解产物中氯分布率的影响见图 11。煤热解过程中,煤中有机大分子受热分解,分子结构中的弱键断裂以及小分子侧链脱落,焦油和热解气产量增加。由图 11 可知,随着热解速率的增加,半焦和焦油中氯的分布率不断增加,热解气中氯的分布率不断减小,氯在固相和液相中的分布率变化趋势较小。热解升温速率越大,热解过程中煤样颗粒内外部的温度梯度越大,煤样热解不完全,不利于挥发分的释放,氯在半焦中的分布率越高。同时,提高升温速率导致单位时间内挥发分生产量增加,其在煤层内部停留时间变短,二次裂解反应减少,液相产物产率增加,气相产物产率减小,氯在液相产物中分布率增加,气相产物中分布率减小。

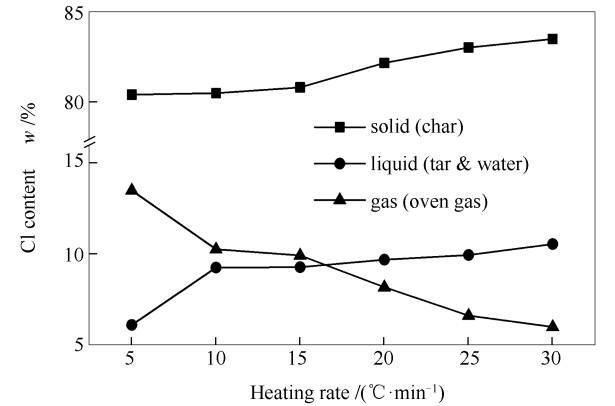


图 11 升温速率对热解产物中氯分布率的影响
Figure 11 Effect of heating rate on distribution of chlorine in pyrolysis products

2.5 低阶烟煤热解过程中氯迁移动力学分析

文献研究认为,煤中氯主要以无机氯、有机氯和以氯离子的形式存在于煤的水中等三种赋存形式存在^[10,37]。在中低温热解过程中,以 NaCl、KCl 等形式存在的无机氯基本不会释放,以游离态存在的氯离子会被煤气携带释放;有机氯则较容易与煤气中的氢气反应或发生缩聚反应释放出氯化氢^[38,39]。因此,煤在中低温热解过程中,释放的氯主要来源于有机氯和以游离态形式存在的氯。低温热解过程中,煤中氯元素释放主要以 HCl 气体的形式释放。

假设低阶烟煤中低温热解反应体系是由无数独立的一级反应组成,则氯的释放过程符合一级动力学方程。根据 Arrhenius 定律,氯的释放速率可表示为^[40]:

$$dx/dt = kf(x)$$
 (7)

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$
 (8)

式中, x 为氯释放率, $x = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_\infty) \times 100\%$, %; m_0 、 m_t 、 m_∞ 分别为热解开始时、 t 时刻、热解结束时煤样中氯的质量, g; A 为表观频率因子, min^{-1} ; E_a 为氯释放活化能, J/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 绝对温度, K 。

$f(x)$ 的函数形式取决于反应类型或反应机制, 取 $f(x) = 1 - x$ 。非等温条件下, 升温速率 $\beta = dT/dt$ 为常数, 代入(7)得:

$$\frac{dx}{1-x} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} dT$$
 (9)

采用 Coats-Redfern 积分法积分并整理得:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$$
 (10)

在反应通常发生的温度范围内和大部分 E_a 值, $2RT/E_a$ 远小于 1, $\ln[(AR/\beta E_a)(1 - 2RT/E_a)]$ 可以近似看作常数^[41]。低阶烟煤中低温热解过程中, 当升温速率 $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 时, 低阶烟煤热解过程中氯释放动力学曲线见图 12。由图 12 可知, $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 与 $1/T$ 呈较为理想的线性关系, 相关性系数为 0.9802, 表明所建立的动力学模型可以在中低温范围内很好地对煤热解过程中氯的释放特性进行预测。通过该直线的斜率和截距, 可求得氯释放活化能 E_a 和频率因子 A 。

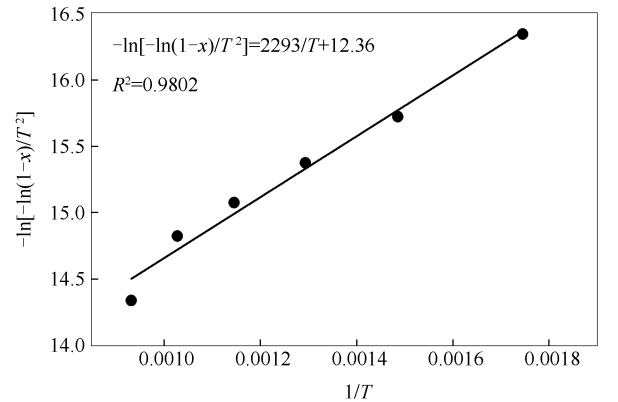


图 12 煤样热解过程中氯释放动力学曲线
Figure 12 Kinetic curve of chlorine release during coal pyrolysis

低阶烟煤在不同升温速率、不同煤样粒径下热解时的氯释放动力学参数见表 2、表 3。由表 2 和表 3 可知, 低阶烟煤热解过程中氯释放活化能均在 20 kJ/mol 左右, 小于化学反应活化能 (40 - 80 kJ/mol), 且高于一般物理吸附的吸附热 (几个到十几个 kJ/mol), 说明氯的释放过程既包括物理脱附过程又包括化学反应脱氯过程。随着升温速率的增大, 氯释放活化能和频率因子亦不断增大。不同

粒径煤样煤岩组成、结构及挥发分含量不同,氯的释放规律不明显。
放历程也不尽相同,导致氯释放活化能、频率因子规

表 2 不同升温速率下氯释放动力学参数
Table 2 Kinetic parameters of chlorine evolution at different heating rates

Heating rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Activation energy $E_{\text{a}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Frequency factor A/min^{-1}	Relative coefficient R^2
5	18.59	0.0459	0.9774
10	19.07	0.1007	0.9802
15	19.15	0.1381	0.9564
20	19.62	0.1949	0.9573

表 3 不同粒径下氯释放动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of chlorine evolution at different particle sizes

Particle size d/mm	Activation energy $E_{\text{a}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Frequency factor A/min^{-1}	Relative coefficient R^2
0.0–1.0	21.42	0.2794	0.9973
1.0–2.0	20.62	0.2215	0.9400
2.0–3.0	20.33	0.1238	0.9764
3.0–4.0	20.16	0.1921	0.9638
4.0–5.0	20.25	0.1866	0.9736
5.0–6.0	20.38	0.2132	0.9783

3 结 论

利用 TG-IR-MS 联用技术研究表明,热解气相中释放的含氯组分以 HCl 和微量的 Cl₂ 为主,且 HCl 的释放量明显大于 Cl₂ 的释放量。
中低温热解反应过程中,低阶烟煤中氯的释放率受温度影响最为显著。在 300–800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,氯的释放率随着温度的升高迅速增加,800 $^{\circ}\text{C}$ 时,氯的释放率达到最大值 49.5%;氯在半焦中的分布率逐渐减小,而在焦油和热解气中的分布率逐渐增大;热解温度高于 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,热解气中氯的分布率增加幅度明显。提高热解温度有利于煤中氯的释放和氯向热解气中迁移。
随着煤样粒径增大,氯的释放率先增加后减少;

煤样粒径为 3.0–4.0 mm 时,氯的释放率达到最大值 35.8%;半焦中氯的分布率先迅速减少后缓慢增加,热解气中氯的分布率与半焦恰好相反,焦油中氯的分布率增加幅度较小。提高热解升温速率有利于挥发分的释放,过高的升温速率不利于煤中氯的释放;提高升温速率,氯在热解产物中的分布率变化不大。
低阶烟煤中低温热解过程中,氯元素的释放率较低,氯主要富集于半焦中。所建立的动力学模型可以对低阶烟煤中氯的释放特性进行较好预测;低阶烟煤中低温热解过程中,氯释放的活化能均在 20 kJ/mol 左右。

参考文献

[1] 谢明军,王慧,陈拓其,白晶. 加快陕西榆林煤炭产业发展方略探析[J]. 煤炭开采, 2018, 23(4): 101–104.
(XIE Ming-jun, WANG Hui, CHEN Tuo-qi, BAI Jing. Explore and analyse of accelerate Shaanxi Yulin coal industry development strategy [J]. Coal Min Technol, 2018, 23(4): 101–104.)

[2] 申涛,林平选,张晓团,张红强. 陕北能源化工基地资源特征与环境承载力[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(10): 37–40.
(SHEN Tao, LIN Ping-xuan, ZHANG Xiao-tuan, ZHANG Hong-qiang. Northern shaanxi energy chemical industry base resource characteristics and environmental bearing capacity[J]. Coal Geol China, 2015, 27(10): 37–40.)

[3] 尚建选,王立杰,甘建平. 陕北低变质煤分质综合利用前景展望[J]. 煤炭转化, 2011, 34(1): 92–96.
(SHANG Jian-xuan, WANG Li-jie, GAN Jian-ping. Prospect of the shanbei comprehensive coal grading utilization technology[J]. Coal Convers, 2011, 34(1): 92–96.)

[4] 潘生杰,陈建玉,范飞,李鹏飞. 低阶煤分质利用转化路线的现状分析及展望[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(5): 7–12.
(PAN Sheng-jie, CHEN Jian-yu, FAN Fei, LI Peng-fei. Present situation analysis and prospect of low rank coal quality-based utilization conversion route[J]. Clean Coal Technol, 2017, 23(5): 7–12.)

[5] 王向辉,门卓武,许明,翁力,刘科. 低阶煤粉煤热解提质技术研究现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 36–41.
(WAND Xiang-hui, MEN Zhuo-wu, XU Ming, WENG Li, LIU Ke. Research status and development proposals on pyrolysis techniques of low rank pulverized coal[J]. Clean Coal Technol, 2014, 20(6): 36–41.)

- [6] 徐旭. 燃烧过程中二噁(口英)的生成及排放特性的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
(XU Xu. Study on formation mechanism and emission characteristics of poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofrans in combustion process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002.)
- [7] 姜英. 我国煤中氯的分布及其分级标准[J]. 煤质技术, 1998, (5): 7-8.
(JIANG Ying. Distribution and classification standard of chlorine in Chinese coal[J]. Coal Qual Technol, 1998, (5): 7-8.)
- [8] 李寒旭, 卫平·潘, 查尔斯·李. TGA-MS 联合技术研究煤中氯含量与氯的析出特征之间的关系[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2000, **20**(1): 30-34.
(LI Han-xu, PAN Wei-ping, Charles Li. The effect of chlorine in coal on the evolution of HCl during comlusion by TGA-MS[J]. J Anhui Univ Sci Technol, 2000, **20**(1): 30-34.)
- [9] WANG X, SI J, TAN H, MA L, POURKASHANIAN M, XU T. Nitrogen, sulfur, and chlorine transformations during the pyrolysis of straw[J]. Energy Fuels, 2010, **24**(9): 5215-5221.
- [10] YUDOVICH Y E, KETRIS M P. Chlorine in coal: A review[J]. Int J Coal Geol, 2006, **67**(1/2): 127-144.
- [11] SHAO D, HUTCHINSON E J, CAO H, PAN W P, CHOU C L. Behavior of chlorine during coal pyrolysis[J]. Energy Fuels, 1994, **8**(2): 399-401.
- [12] RAHIM M U, GAO X, GARCIA-PEREZ M, LI Y, WU H. Release of chlorine during mallee bark pyrolysis[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(1): 310-317.
- [13] FRIGGE L, STROHLE J, EPPLE B. Release of sulfur and chlorine gas species during coal combustion and pyrolysis in an entrained flow reactor[J]. Fuel, 2017, **201**(1): 105-110.
- [14] 李震, 刘泽常, 赵莹, 侍玉苗. 煤在热解过程中氯的释放特性研究和煤中氯的吸附模型的建立[J]. 洁净煤技术, 2005, **11**(4): 51-55.
(LI Zhen, LIU Ze-chang, ZHAO Ying, SHI Yu-miao. Study on chlorine emission character in coal pyrolysis process and absorption model establishment of chlorine occurrence in coal[J]. Clean Coal Technol, 2005, **11**(4): 51-55.)
- [15] 王锦平, 张德祥, 高晋生. 煤热解过程中氯的脱除研究[J]. 煤炭学报, 2002, **27**(4): 402-405.
(WANG Jing-ping, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng. Chlorine removal on the process of coal pyrolysis[J]. J China Coal Soc, 2002, **27**(4): 402-405.)
- [16] 王锦平, 张德祥, 高晋生. 煤中氯在不同气氛下的热解析出[J]. 煤炭转化, 2003, **26**(2): 29-33.
(WANG Jing-ping, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng. Pyrolysis pemoval of chlorine in coal under different gas atmosoheres[J]. Coal Convers, 2003, **26**(2): 29-33.)
- [17] 王锦平, 张德祥, 高晋生, 宋永新. 煤热解过程中氯析出模型的建立[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(1): 27-30.
(WANG Jing-ping, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng. SONG Yong-xin. Building of chlorine removal model on process of coal pyrolysis[J]. J Fuel Chem Technol, 2003, **31**(1): 27-30.)
- [18] 张淑会, 刘小杰, 吕庆, 张淑卿. 高炉喷吹用煤燃烧过程中氯的析出特性[J]. 煤炭学报, 2015, **40**(S1): 216-221.
(ZHANG Shu-hui, LIU Xiao-jie, LV Qing, ZHANG Shu-qing. Chlorine precipitation characteristics during the combustion process of pulverized coal injection used in blast furnace[J]. J China Coal Soc, 2015, **40**(S1): 216-221.)
- [19] TSUBOUCHI N, SAITO T, OHTAKA N, OHTSUKA Y. Evolution of hydrogen chloride and change in the chlorine functionality during pyrolysis of argonne premium coal samples[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(1): 87-96.
- [20] TSUBOUCHI N, SAITO T, OHTAKA N, NAKAZATO Y, OHTSUKA Y. Chlorine release during fixed-bed gasification of coal chars with carbon dioxide[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(9): 5076-5082.
- [21] 杨德凤, 何沛, 王树青. 原油氯含量分析方法的研究及应用[J]. 石油炼制与化工, 2010, **41**(4): 31-35.
(YANG De-feng, HE Pei-qing, WANG Shu-qin. Research and application of analytical methods for chlorine content in crude oil[J]. Pet Proc Petrochem, 2010, **41**(4): 31-35.)
- [22] HUGGINS F E, HUFFMAN G P. Chlorine in coal: An XAFS spectroscopic investigation[J]. Fuel, 1995, **74**(4): 556-569.
- [23] 蒋旭光, 徐旭, 严建华, 池涌, 岑可法. 我国煤中氯含量分布特性的试验研究[J]. 煤炭转化, 2001, **24**(2): 58-61.
(JIANG Xu-guang, XU Xu, YAN Jian-hua, CHI Yong, CEN Ke-fa. Experimental research of chlorine distribution properties in Chinese coal[J]. Coal Convers, 2001, **24**(2): 58-61.)
- [24] 雷鸣, 吕凯文, 王春波, 阎维平, 王松岭. 大同烟煤增压富氧燃烧过程中硫、氯和氟的析出特性[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(9): 1053-1059.
(LEI Ming, LÜ Kai-wen, WANG Chun-bo, YAN Wei-ping, WANG Song-ling. Investigation on sulfur, chlorine and fluorine releasing characteristics during pressurized oxy-fuel combustion of Datong bituminous coal[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(9): 1053-1059.)
- [25] SOLOMON P R, FLETCHER T H, PUGMIRE R J. Progress in coal pyrolysis[J]. Fuel, 1993, **72**(5): 587-597.
- [26] 朱学栋, 朱子彬, 韩崇家, 唐黎华. 煤的热解研究Ⅲ. 煤中官能团与热解生成物[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2000, **26**(1): 14-17.
(ZHU Xue-dong, ZHU Zi-bin, HAN Chun-jia, TANG Li-hua. Fundamental study of coal pyrolysis Ⅲ functional group and pyrolysis products[J]. J East China Univ Sci Technol(Nat Sci), 2000, **26**(1): 14-17.)
- [27] TSUBOUCHI N, SAITO T, OHTAKA N, OHTSUKA Y. Evolution of hydrogen chloride and change in the chlorine functionality during pyrolysis of argonne premium coal samples[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(1): 87-96.
- [28] 赵莹, 刘晓明, 李敏, 刘泽常. 煤中氯在燃烧和热解中释放特性及脱除方法研究进展[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2004, **23**(2): 108-111.
(ZHAO Yin, LIU Xiao-ming, LI Min, LIU Ze-chang. Progress of study on release characteristics and removal technology of chlorine in caol during coal combustion and pyrolysis[J]. J Shandong Univ Sci Technol (Nat Sci), 2004, **23**(2): 108-111.)

- [29] TSUBOUCHI N, OHTSUKA S, HASHIMOTO H, OHTSUKA Y. Several distinct types of HCl evolution during temperature-programmed pyrolysis of high-rank coals with almost the same carbon contents[J]. *Energy Fuels*, 2004, **18**(5): 1605–1606.
- [30] 王学斌, 王新民, 徐山, 许伟刚, 谭厚章. 麦秆和煤热解过程中 N-S-Cl 的释放特性[J]. *煤炭学报*, 2012, **37**(S2): 426–431. (WANG Xue-bin, WANG Xin-ming, XU Shan, XU Wei-guang, TAN Hou-zhang. Release characteristics of N/S/Cl species during pyrolysis of biomass and coal[J]. *J China Coal Soc*, 2012, **37**(S2): 426–431.)
- [31] 李扬, 张军营, 赵永椿, 吴幼青, 高金生, 郑楚光. 热解条件对煤中微量元素挥发性影响的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, **28**(S2): 189–192. (LI Yang, ZHANG Jun-ying, ZHAO Yun-chun, WU You-Qing, GAO Jin-sheng, ZHENG Chu-guang. Influence of pyrolysis conditions on volatility of trace elements in coals[J]. *J Eng Thermophys*, 2007, **28**(S2): 189–192.)
- [32] CUI L J, LIN W G, YAO J Z. Influences of temperature and coal particle size on the flash pyrolysis of coal in a fast-entrained bed[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2006, **22**(1): 103–110.
- [33] 吕太, 张翠珍, 吴超. 粒径和升温速率对煤热分解影响的研究[J]. *煤炭转化*, 2005, **28**(1): 17–20. (LV Tai, ZHANG Cui-zhen, WU Chao. Study on the effect of coal diameter and heating rate on the coal pyrolysis[J]. *Coal Convers*, 2005, **28**(1): 17–20.)
- [34] 李寒旭. TGA-FTIR 联合技术对煤燃烧过程中氯的释放特征研究[J]. *煤炭转化*, 1996, **19**(3): 40–50. (LI Han-xu. The emission of chlorine during coal combustion by TGA-FTIR[J]. *Coal Convers*, 1996, **19**(3): 40–50.)
- [35] 李寒旭, PAN Wei-ping, YANG Xiao-dong, NAPIER J, RILEY J T. 煤粒径及变质程度对煤燃烧时氯的析出特征的影响[J]. *煤炭转化*, 1997, **20**(2): 67–74. (LI Han-xu, PAN Wei-ping, YANG Xiao-dong, NAPIER J, RILEY J T. The effect of coal ranks and particle sizes on the evolution of chlorine during coal combustion[J]. *Coal Convers*, 1997, **20**(2): 67–74.)
- [36] 姜秀民, 杨海平, 刘辉, 郑楚光, 刘德昌. 粉煤颗粒粒径对燃烧特性影响热分析[J]. *中国电机工程学报*, 2002, (12): 143–146+161. (JIANG Xu-ming, YANG Hai-ping, LIU Hui, ZHENG Chu-guang, LIU De-chang. Analysis of the effect of coal powder granularity on combustion characteristics by thermogravimetry[J]. *Proc Chin Soc Electric Eng*, 2002, (12): 143–146+161.)
- [37] 李震, 刘泽常, 周丽霞. 混合废塑料与煤共热解液体产物中氯的含量与赋存形态[J]. *燃料化学学报*, 2009, **37**(4): 405–409. (LI Zhen, LIU Ze-chang, ZHOU Li-xia. Occurrence mode and concentration of chlorine in liquid product from co-pyrolysis of waste plastic and coal[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, **37**(4): 405–409.)
- [38] 张宇宏. 煤中硫、氟、氯、汞、砷常压热解迁移特征的研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2004. (ZHANG Yu-hong. The study of the migratory characteristics of sulfur, fluorine, chlorine, mercury, arsenic in barmetric pyrolysis of coals [D]. Beijing: CCRI, 2004.)
- [39] COOPER B R, ELLINGSON W A. *The Science and Technology of Coal and Coal Utilization*[M]. NewYork: Plenum Press, 1984.
- [40] 张翠珍, 衣晓青, 刘亮. 煤热解特性及热解反应动力学研究[J]. *热力发电*, 2006, **35**(4): 17–20. (ZHANG Cui-zhen, YI Xiao-qing, LIU Liang. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of coal pyrolysis[J]. *Therm Power Gen*, 2006, **35**(4): 17–20.)
- [41] 杨景标, 张彦文, 蔡宁生. 煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较[J]. *热动力工程*, 2010, **25**(3): 301–305. (YANG Jing-biao, ZHANG Yan-wen, CAI Ning-sheng. A comparison of a single reaction model with a distributed activation energy one based on coal pyrolysis kinetics[J]. *J Eng Therm Energy Power*, 2010, **25**(3): 301–305.)