

钠元素对准东煤热解和 气化过程的作用机理研究

张志远 ■ 著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

钠元素对准东煤热解和 气化过程的作用机理研究

张志远 著

中國石化出版社

内 容 提 要

本书主要以钠含量较高的准东煤为研究对象,对比研究了不同的热解条件、气化条件、钠负载量等因素影响下负载固有水溶钠与负载水溶性钠盐对准东煤热解和气化过程的影响规律,结合煤样中钠元素分布情况、煤焦表面特征以及微晶结构特征探讨了煤中固有水溶钠在热解和气化过程中的影响机理,并建立了负载钠元素的准东煤适用的催化气化反应动力学模型。

本书可供从事相关领域工作的工程技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

钠元素对准东煤热解和气化过程的作用机理研究 / 张志远著. —北京:中国石化出版社,2018. 8
ISBN 978-7-5114-4961-0

I. ①钠… II. ①张… III. ①煤—热解—研究②煤—
气化—研究 IV. ①TQ530. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 157974 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、
抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所
有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 5 印张 130 千字

2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月第 1 次印刷

定价:35.00 元

前 言

准东煤田是我国乃至世界上最大的整装煤田，非常适合开采利用。作为我国特有煤种，准东煤中钠元素含量较高，导致在利用过程中出现沾污和结渣的问题。为充分利用准东煤中固有钠元素在热解和气化过程中的催化特性，解决催化热解和气化工艺中催化剂失活与耗损导致成本增加的问题，本书针对准东煤中含量较多的固有水溶钠进行了实验与理论研究。将超分子化合物冠醚应用于煤化工领域，为研究煤中固有钠元素对煤热解和气化的影响提供新方法，并从机理层面揭示准东煤中固有水溶钠在热解和气化过程中的影响，建立适用于准东煤的催化气化反应动力学模型，为准东煤大规模高效利用提供理论依据和基础数据支持。主要研究内容如下：

(1) 采用电感耦合等离子体质谱仪、离子色谱仪和X射线衍射仪(XRD)研究了准东煤中固有矿物质成分。结果表明：准东煤中钠元素含量为 3.82 mg/g，其中水溶钠含量占总钠量的 72% 左右。水溶的阴离子主要有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子，但通过对煤样进行 XRD 分析，并未发现钠元素以钠盐化合物晶体的形式存在。

(2) 采用物理吸附仪研究了逐级洗煤对煤样比表面积和平均孔径的影响，发现洗煤可以起到疏通煤样孔结构通道的作用，尤其采用醋酸铵溶液和盐酸溶液洗煤脱

除与煤中有机质相结合的矿物质后,煤样表面多孔结构显著增加。利用热重分析仪(TGA)和XRD研究了洗煤对热解和气化反应的影响,发现洗煤会促进煤焦微晶结构向石墨化进程演化,降低煤样的气化反应活性。当煤中矿物质含量较低时,气化反应活性主要由煤样的孔结构特性所决定。

(3)为排除其他金属离子的干扰,研究单一钠离子对准东煤热解和气化的影响,利用超分子化合物冠醚对准东煤水洗液中非钠离子进行萃取。研究了冠醚种类、有机相稀释剂、萃取时间、冠醚浓度、萃取温度等因素对准东煤水洗液这种多元混合离子体系中金属离子的萃取特性的影响。结果表明:稀释剂极性越大,冠醚萃取效果越好。由于冠醚环上的取代基不同,导致相同孔径的冠醚对同种离子的配位能力有差异。提高有机相萃取剂浓度可有效提升萃取率,但分离系数并不随萃取剂浓度的增大而增大。萃取反应为放热反应,升高温度不利于萃取反应进行。分别采用 20 mmol/L 和 10 mmol/L 的二环己基-18-冠醚-6 对准东煤水洗液进行一次和二次萃取,可以将准东煤水洗液中非钠离子完全萃取,且不会对溶液产生其他污染。

(4)采用回添法制备含有固有水溶钠的准东煤样,在TGA上研究了固有水溶钠与外加水溶性钠盐对准东煤热解特性的影响规律,利用扫描电镜、能谱仪和XRD对煤样及煤焦微观结构进行分析,揭示钠元素在热解过程中的作用机理。结果表明:钠元素会促进热解

初始阶段和热缩聚阶段煤样的失重，阻碍主热解阶段挥发分的逸出，抑制煤焦微晶结构向石墨化进程演变。钠元素负载量相同的情况下，负载固有水溶钠的煤样中钠元素主要集中在煤颗粒上，因此固有水溶钠在热解过程中更易与煤颗粒发生交互反应，增大对热解反应的影响程度。提高热解升温速率可增强煤热解反应活性，增大总失重量和最大失重率。对比研究了单一反应模型和分布活化能模型(DAEM)在准东煤催化热解过程中的适用性，发现 DAEM 模型可以较为准确地描述较宽温度范围内准东煤的催化热解过程。通过计算热解动力学相关参数发现，钠元素的存在可以显著降低热解反应过程中的活化能。

(5)利用 TGA 研究了固有水溶钠与外加水溶性钠盐对准东煤气化特性的影响规律。结果表明：钠元素负载量相同的情况下，固有水溶钠对煤样气化反应的催化作用最强，可使程序升温气化过程中起始气化反应温度由 816.3℃降低至 657.8℃，使等温气化过程中碳转化率达到 90%时所需的气化时间缩短 67.8%。煤样的 CO_2 强化学吸附能力可以很好地评价气化反应中煤样表面活性位的数量，进而解释负载固有水溶钠和不同水溶性钠盐后煤样气化反应活性之间的差异。等温气化反应过程中钠元素在热解阶段对煤焦孔隙结构和微晶结构产生的影响，也会影响到后期气化阶段的反应特性。建立了适用于准东煤催化气化反应的动力学模型，并通过等转化率法对得到的动力学参数进行验证，该模型拟合结果与实

验结果良好吻合，能够较好地描述负载钠元素的准东煤催化气化反应过程。通过动力学相关参数计算发现，负载固有水溶钠可使气化反应过程中表观活化能降低46%左右。

本书在撰写过程中以作者在微电网系统方面的研究工作为基础，参考并引用了国内外专家学者的研究成果和论述，在此向相关内容的原作者表示诚挚的敬意和谢意。

由于作者经验水平有限，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者批评指正！

作 者

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 背景及意义	(1)
1.2 煤热解的研究进展	(6)
1.2.1 煤热解过程	(6)
1.2.2 煤催化热解	(8)
1.3 煤气化的研究进展	(13)
1.3.1 煤气化过程	(13)
1.3.2 煤催化气化	(16)
1.4 研究目的与内容	(22)
第 2 章 洗煤对准东煤热解和气化特性的影响研究	(32)
2.1 引言	(32)
2.2 实验仪器与实验方法	(33)
2.2.1 煤样制备	(33)
2.2.2 煤样热解和气化实验	(36)
2.2.3 比表面积和孔结构测定	(37)
2.2.4 煤焦微晶结构特征分析	(39)
2.3 准东煤中矿物质分析	(39)
2.3.1 钠元素的赋存形态及含量	(39)
2.3.2 水溶性金属阳离子的种类及含量	(40)
2.3.3 水溶钠的存在形式	(40)
2.4 洗煤对比表面积和平均孔径的影响	(43)
2.5 洗煤对准东煤热解特性的影响	(43)
2.6 洗煤对煤焦微晶结构的影响	(48)
2.7 洗煤对准东煤气化特性的影响	(51)
2.8 本章小结	(53)

第3章 冠醚对准东煤水洗液中金属离子萃取特性研究

.....	(59)
3.1 引言	(59)
3.2 实验仪器与实验方法	(62)
3.2.1 实验试剂	(62)
3.2.2 萃取实验	(62)
3.2.3 数据处理及分析	(63)
3.3 实验条件的选择与优化	(64)
3.3.1 稀释剂的确定	(64)
3.3.2 萃取剂的确定	(65)
3.3.3 萃取反应平衡时间的确定	(66)
3.4 冠醚萃取准东煤水洗液中金属离子的动力学研究	(68)
3.4.1 萃取剂浓度对萃取特性的影响规律	(68)
3.4.2 萃取温度对萃取特性的影响规律	(70)
3.5 准东煤水洗液的二次萃取	(72)
3.6 本章小结	(73)
第4章 钠元素对准东煤热解特性的影响研究	(77)
4.1 引言	(77)
4.2 实验仪器与实验方法	(77)
4.2.1 煤样制备	(77)
4.2.2 煤样热解实验	(79)
4.2.3 样品微观分析	(79)
4.3 钠元素在煤样中的分布特性	(80)
4.4 钠元素对煤热解特性的影响	(82)
4.5 钠元素对煤焦微观结构的影响	(86)
4.6 固有水溶钠负载量对热解反应的影响规律	(89)
4.7 升温速率对热解反应的影响规律	(91)
4.8 准东煤的催化热解反应动力学研究	(94)
4.8.1 热解反应动力学	(94)

4.8.2 热解动力学模型的选择	(99)
4.9 本章小结	(104)
第 5 章 钠元素对准东煤气化特性的影响研究	(108)
5.1 引言	(108)
5.2 实验仪器与实验方法	(109)
5.2.1 煤样制备	(109)
5.2.2 CO ₂ 化学吸附实验	(109)
5.2.3 煤样气化实验	(110)
5.2.4 数据处理及分析	(111)
5.3 钠元素对煤气化特性的影响	(112)
5.3.1 程序升温气化反应特性	(112)
5.3.2 等温气化反应特性	(113)
5.3.3 煤样表面活性位分析	(115)
5.4 热解条件对气化反应的影响规律	(118)
5.4.1 升温速率的影响	(118)
5.4.2 热解终温的影响	(119)
5.4.3 停留时间的影响	(121)
5.5 固有水溶钠负载量对气化反应的影响规律	(122)
5.6 准东煤的催化气化反应动力学研究	(124)
5.6.1 气化反应动力学	(124)
5.6.2 催化气化动力学模型的建立	(131)
5.6.5 等转化率法	(137)
5.7 本章小结	(141)
第 6 章 结论和展望	(146)
6.1 总结	(146)
6.2 对今后工作的建议与展望	(149)

第 1 章 绪 论

1.1 背景及意义

能源直接影响着人类的生存状况，也是支撑社会进步和文明发展的物质基石。2016 年 7 月，BP 公司发布了第 65 版《BP 世界能源统计年鉴》，报告显示 2015 年全球一次能源消费为 13147.3Mt(油当量)，相比 2014 年增长 1% 左右^[1]。图 1-1 为 2015 年全球一次能源消费构成状况，可以看出，石油继续作为全球最大的消费能源，占总消费量的 33%；煤炭作为仅次于石油的第二大消费能源，占总消费量的 29%。

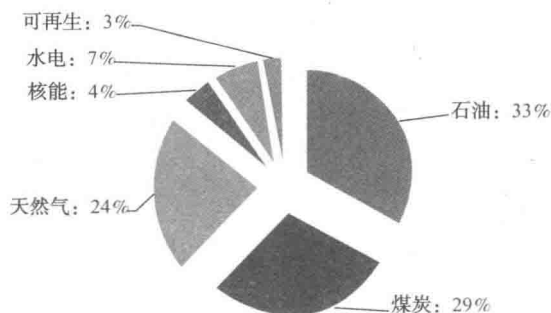


图 1-1 2015 年全球一次能源消费构成

改革开放以来我国经济的快速提升，带动了对能源需求的迅猛增长，能源事业的发展也取得质的飞跃。目前，中国已经成为世界上最大的能源生产国和消费国，2015 年中国能源消费量占全球能源消费量的 23%，占全球净增长的 34%，连续 15 年保持全球最大能源增量市场的地位^[2]。作为世界上少数几个以煤炭为主要能源的国家之一，我国采煤和用煤的历史由来已久，沈阳

新乐遗址发现的六七千年前的煤精制品和煤块，是目前为止发现的最古老的采煤和用煤证据^[3]。在我国逐步形成的煤炭、石油、天然气、可再生能源、新能源全面发展的能源供给体系中，煤炭依然占据着主导地位。2015 年我国一次能源消费构成情况如图 1-2 所示，中国全年一次能源消费总量为 4300Mt(标准煤)，其中石油、天然气和非石化能源分别占全年一次能源消费总量的 18%、6%和 12%，而煤炭作为我国的主体能源，占全年一次能源消费总量的 64%^[4]。

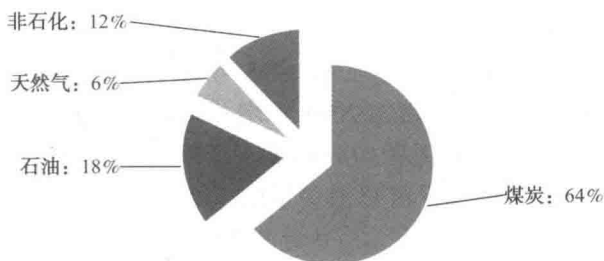


图 1-2 2015 年中国一次能源消费构成

值得注意的是，2015 年度全球一次能源消费仅增长了 1.0%，远低于近十年的平均值^[2]。我国 2015 年一次能源消费相比 2014 年增长了 0.9%，但远低于“十二五”期间年均增长 3.6% 的水平，其中煤炭消费总量出现了近十年来首次负增长^[4]。这一现象是在日益严峻的能源和环境的双重压力下出现的必然结果。图 1-3 为我国近十年来煤炭消费总量及煤炭消费比重图，可以看出，在过去的十年中煤炭消费总量呈逐年增长的趋势，而煤炭消费比重则逐年降低^[5]。国务院办公厅发布的《能源发展战略行动计划(2014—2020 年)》明确指出，2020 年煤炭消费总量控制在 4200Mt 标准煤左右，煤炭消费比重控制在 62% 以内。

煤在燃烧过程中会排放出大量对环境造成污染的气体、颗粒物和重金属等。据统计，中国每年排入大气的污染物中 85% 的 SO_2 、85% 的 CO_2 、70% 的烟尘、60% 的 NO_x 来源于煤的燃烧^[6]。作为负责任的大国，中国在能源优化利用和防治环境污染方面始

终走在世界的前列，中国政府积极地采取了一系列措施对能源结构进行优化，降低污染物和 CO_2 气体的排放。但客观地看，中国能源结构具有“富煤、贫油、少气”的特点，限制了清洁能源的扩大利用。我国幅员辽阔地貌复杂，水能、风能、太阳能等非石化能源虽然对环境的污染较小，但受限于地理位置特殊、生产技术复杂、生产成本低、规模化程度低等因素，目前无法大范围利用。2011 年，日本大地震引发的核泄漏、核污染危机给核能的利用蒙上了阴影，不仅使日本国内核工业的发展受到影响，也间接地影响世界能源消费结构走向，使全世界对核能的利用变得更加谨慎。因此，在可预见的时期内，中国的能源结构中煤炭仍将占据主导地位，发展洁净煤技术也成为我国能源发展的战略选择，在不久的将来，煤炭或许会成为石油和天然气的直接取代物。

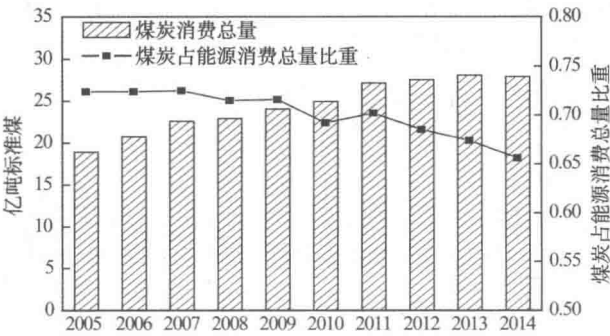


图 1-3 中国煤炭消费状况

洁净煤技术 (CCT, clean coal technology) 起源于 20 世纪 80 年代的美国，最初提出这一概念是为了解决美国和加拿大两国边境酸雨问题，随后美国投入了大量资金，并制订了洁净煤技术示范方案^[7]。经过 30 多年的发展，洁净煤技术已成为世界各国认可的重要能源科学技术，涵盖了从煤炭开采到利用的所有技术领域，成为减少污染和提高效益的煤炭加工、燃烧、转换和污染控制等新技术的总称^[8]。

目前，洁净煤技术可以归纳为四个发展方向：

① 煤炭的净化处理，主要包括洗煤、配煤、型煤加工、水煤浆等技术；

② 煤炭的转化，主要包括煤气化、煤液化及燃料电池等技术；

③ 先进的发电技术，主要包括循环流化床(CFBC)、增压流化床(PFBC)、煤气化联合循环发电(IGCC)、燃煤磁流体发电等技术；

④ 燃烧后净化处理，主要包括燃煤烟气脱硫、脱硝、脱汞、CO₂捕集和封存(CCS)、粉煤灰综合利用等技术。

煤气化技术作为洁净煤技术的核心，是高效、洁净利用煤炭的重要途径之一，广泛应用于化工、冶金、机械、建材、民用等领域。中国非常重视煤气化技术的发展，并致力于开发具有自主知识产权的大型现代煤气化技术。2012 年我国发布了《煤炭深加工示范项目规划》，作为指导和规范“十二五”时期煤化工行业发展的纲领性文件，规划确定了 15 个煤化工示范项目，其中位于新疆准东地区的煤化电热一体化项目以准东煤制天然气作为主，由中国石化牵头，华能、神华、中煤等数十家企业共同参与，项目总投资预计 700 亿元，上报产能规模高达 300 多亿方，堪称史上最大煤制气项目^[9]。

我国新疆地区蕴藏着大量的煤炭资源，作为我国非常重要的能源供给基地和战略性能源储备基地，受到国家极大的重视和发展。2008 年 03 月，国务院发布《关于进一步促进新疆经济社会发展的若干意见》，提出在有条件的大型煤炭开发基地中大力开发和发展煤炭深度加工工艺，借助新疆地区的煤炭资源来提高新疆的战略地位，预计在 2020 年新疆将成为全国 7 大煤化工产业区之一。

新疆地区 95% 左右的资源都集中在准东、淮南、伊犁、吐哈、库拜与和什托洛盖煤田。在这六大煤田中，准东煤田的优势最为明显，非常适合开采利用。“准东”是指准格尔盆地东部从阜康市到木垒哈萨克自治县的一条狭长地带，东西长约 220 公里^[10,11]。准东煤田发现于 2005 年，被誉为最适宜开发利用，最

具有潜力的煤田，发展前景十分可观^[12,13]。目前准东煤田累计探明的煤炭资源量达 2100 多亿吨，预测资源量高达 3900 多亿吨，煤田成煤面积约 $1.4 \times 10^4 \text{ km}^2$ ，是目前全国范围内储量巨大的超级煤田之一^[14,15]，如果以 2015 年全国煤炭年耗量折算，仅准东煤田即可满足全国使用 100 年。

准东煤属于低阶烟煤，灰分低、中高水分、中等热值、原煤中有害物质含量少，并且具有存储量大，开采成本低，易于着火燃尽，燃烧稳定性强等优点^[14~16]。由于最初对准东煤缺乏足够的认识，部分电站锅炉开始尝试掺烧准东煤，一些新投产的机组在规划时也直接将准东煤作为设计煤种，经过一段时期运行后，这些燃用了准东煤的锅炉都出现了严重的结渣和沾污，影响了机组的正常安全运行，最终只能被迫停炉清灰^[17~19]。图 1-4 为燃烧准东煤后部分锅炉结渣和沾污情况。

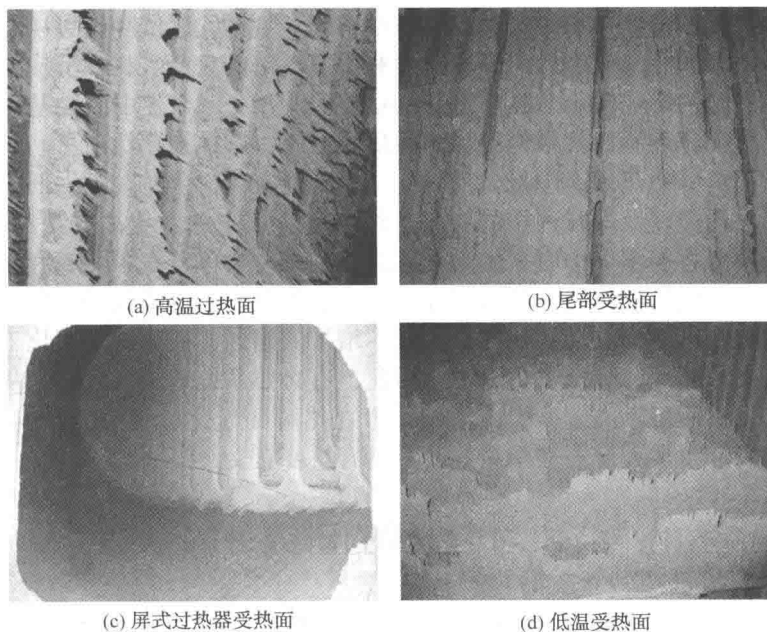


图 1-4 燃烧准东煤后锅炉结渣情况

作为我国特有煤种, 准东煤是在新疆地区独特的自然地理条件下形成, 具有特殊的历史成因。研究发现, 准东煤中碱金属及碱土金属含量较高, 尤其是钠元素以 Na_2O 计的含量(以灰分计)基本上都在 5% 左右, 个别矿区甚至高达 10% 以上, 而我国其他动力煤中钠元素含量一般在 1% 以下^[20,21]。准东煤中存在的钠元素主要以水溶态为主, 受热极易挥发进入气相, 对煤的直接燃烧和煤化工利用均会产生诸多不利影响^[15,22,23]: 1) 水溶钠挥发到气相是一个吸热过程, 对煤的着火燃烧起阻碍作用^[24]; 2) 与煤中其他矿物质发生反应形成低温共熔体, 降低灰的熔融点, 引起结块^[25]; 3) 易冷凝在受热面上形成烧结或粘结性灰沉积, 造成受热面结渣、沾污^[26]; 4) 冷凝在气化反应器内壁面, 引起腐蚀、结渣; 5) 在整体煤气化联合循环发电系统(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)和增压流化床联合循环系统(PFBC)中, 高温烟气中碱金属蒸气造成燃气轮机叶片的高温腐蚀^[27]。

但随着煤化工的蓬勃发展, 学者们发现钠元素的存在可以降低煤热解和气化过程的反应温度和反应所需活化能, 提高反应速率和目的产物收率等^[28~31]。尤其在煤催化气化工工艺中, 钠基碱金属催化剂不仅价格低廉, 而且催化性强, 因此被广泛应用。然而在煤催化热解和气化工工艺中, 不可避免的需要面临催化剂失活、耗损以及回收利用的问题。结合准东煤中钠含量高的特点, 如果能将准东煤中固有的钠元素充分利用, 发挥其在煤热解和气化过程中的催化特性, 同时控制其带来的危害, 这不仅可以很好地解决催化剂失活和耗损导致成本增加的问题, 更有助于简化工艺操作过程, 降低工艺成本。因此, 有必要系统地深入研究, 从机理层面揭示准东煤中固有钠元素在热解和气化过程中的影响, 这对准东煤大规模洁净高效利用具有重要意义。

1.2 煤热解的研究进展

1.2.1 煤热解过程

煤热解作为煤转化的初级阶段也是必经过程, 是煤燃烧、气

化、液化等煤化工技术的基础，也是煤热解多联产技术的核心，将直接影响煤的后续利用。煤的热解是指将煤置于惰性气氛中加热，煤受热后在不同的温度下会发生一系列的物理变化和化学变化。从过程上分析，煤的热解主要涉及煤中大分子的热裂解过程，挥发分之间的相互反应过程，以及挥发分与半焦之间的二次反应过程；从机理上分析，煤的热解过程遵循自由基机理，包括自由基的引发、传递和终结。

煤热解后会得到三种主要产物：焦油、煤气以及固体半焦。焦油主要是在常温下为液态的包括乙酸、丙酮、甲醇等化合物在内的燃料油；煤气主要是氢气、一氧化碳、甲烷等低分子碳氢化合物为主的可燃性气体；半焦主要是纯碳与玻璃、金属、土砂等混合形成的炭黑。煤的热解反应主要应用于焦化行业中，一般情况下每生产 1t 焦炭，大约可同时产生 $350 \sim 450 \text{m}^3$ 的焦炉煤气，焦炉煤气中的主要成分为氢气 (55%~60%)，甲烷 (23%~27%) 和一氧化碳 (6%~8%) (均为体积分数)，此外还有二氧化碳和氮气等^[32,33]。

煤的热解过程可分为 3 个阶段^[34~36]：

(1) 干燥和脱吸附阶段

一般在 350°C 以下进行，这一阶段煤的外形不会发生明显变化，主要是煤颗粒中所含有的水分受热蒸发并伴随有气体析出。挥发出的气体主要由 3 部分组成：1) 依靠物理吸附作用吸附在煤的毛细孔中的甲烷、二氧化碳和氮气等气体，由于物理吸附的本质是范德华力的作用，而范德华力是通过分子间的吸力作用所形成的，属于比较弱的相互作用力，在较低温度下就会被破坏，因此物理吸附的气体很容易析出；2) 煤中高脂肪性的弱键受热发生断裂，生成小分子气体；3) 以羧基为主的官能团受热发生分解，析出以 CO_2 为主的气体。其中，脱水干燥主要在 150°C 左右完成，而甲烷、二氧化碳和氮气等气体的析出大致在 200°C 左右完成，高脂肪性的弱键断裂和以羧基为主的官能团分解大致在 300°C 左右进行，接近 350°C 时开始发生热解反应。