

高钠煤中钠的赋存形态与控制技术

杨明¹ 陈明华¹ 谷红伟¹ 朱川^{2,3} 张景^{2,3}

(1. 神华销售集团有限公司 北京 100011; 2. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 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: 为了降低高钠煤在燃烧和气化过程中对电厂锅炉、加压循环流化床等的影响,根据钠在煤中的赋存形态,介绍了主要的钠研究方法,包括逐级提取、组分分离和低温灰化。在高钠煤的加工处理中可以采用以下方法降低其负面效应:改进锅炉局部区域的设计温度,尽可能使钠化合物停留在灰分中;通过动力煤分选;煤炭加工利用前,通过特殊试剂交换煤中的可溶性钠;添加可以与钠作用的物质。对新疆等地区高钠煤的利用提出了研究建议。

关键词: 高钠煤; 逐级提取; 积灰; 结渣

中图分类号: TQ533. 1; TD849 文献标志码: A 文章编号: 1006 - 6772(2014) 05 - 0082 - 04

Speciation and control technologies of sodium in high - sodium coal

YANG Ming¹, CHEN Minghua¹, GU Hongwei¹, ZHU Chuan^{2,3}, ZHANG Jing^{2,3}

(1. Shenhua Trading Group Co., Ltd., Beijing 100013, China; 2. Beijing 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: To reduce the influence of high - sodium coal combustion and gasification on power plant boiler and pressurized CFB. Based on the speciation sodium in coal, introduced the main research methods including sequential chemical extraction technology, component separation and low temperature ashing. To reduce the impact of sodium, transformed the design temperature of boiler, so most of sodium compounds can stay in ash. Separated the raw steam coal. Before processing, replaced the sodium in coal with special agents. Added special agents which can react with sodium. Provided suggestions for Xinjiang high - sodium coal utilization.

Key words: high - sodium coal; sequential extraction; deposition; slagging

0 引 言

中国新疆等部分地区煤中的钠含量较高,高钠煤在燃烧或气化过程中存在结渣、积灰、管壁沾污、高温腐蚀等问题。电厂锅炉燃用高钠煤经常出现水冷壁结渣,高温过热器、高温再热器管腐蚀,对流受热面沾污积灰和管壁磨损等问题^[1]。另外,加压循环流化床(PFBC)发电技术中烟机叶片的积灰和腐蚀亦与煤中钠含量密切相关^[2]。如何降低高钠煤中钠元素在煤炭加工利用过程中的负面效应,是实现储量丰富的高钠煤洁净利用的主要技术问题。因此,研究和掌握高钠煤中钠元素赋存形态及控制其在燃烧、气化中的行为是非

常必要的。

1 煤中钠的赋存形态研究

煤中钠作为煤中矿物质的组成部分,其来源主要有 3 方面:成煤植物中的钠、成煤过程中混入或与煤伴生的矿物质中的钠,煤炭开采与加工过程混入的矿物质中的钠^[3]。从在煤中存在形式来看,煤中钠既以有机形式存在,也以无机形式存在^[4]。而在成煤过程中,煤中有机钠与无机钠存在相互转化的可能^[3]。煤中钠赋存状态的研究手段主要有逐级提取、组分分离和低温灰化等。

1.1 逐级提取

煤中钠相比煤中主要的有机、无机元素而言,其

收稿日期: 2014 - 04 - 29; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10. 13226/j. issn. 1006 - 6772. 2014. 05. 020

作者简介: 杨明(1962—),男,黑龙江鸡西人,高级工程师,硕士,现任神华销售集团有限公司副总经理,从事煤炭生产和销售管理工作。E-mail: yangm@shenhua. cc. 通讯作者: 朱川,工程师。Tel: 010 - 84263443, E-mail: zhuchuan2005@126. com

引用格式: 杨明,陈明华,谷红伟,等. 高钠煤中钠的赋存形态与控制技术[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(5): 82 - 85.

YANG Ming, CHEN Minghua, GU Hongwei et al. Speciation and control technologies of sodium in high - sodium coal [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 82 - 85.

含量较少。直接通过 SEM - EDX、XRD 等仪器手段研究分析煤中钠赋存形式存在难以识别、相互干扰等问题。逐级提取法根据不同形态元素的溶解度, 采取不同溶蚀或交换强度的化学试剂按从弱到强的顺序依次将样品中的元素选择性地提取到特定的溶液中, 最后通过 ICP - AES 测定溶液中元素的丰度以确定其在样品中的赋存状态, 使赋存状态的研究

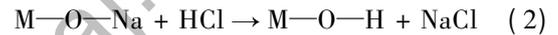
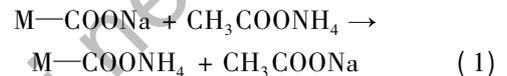
定量化^[5]。刘敬等^[4, 6-7]将煤中的无机元素赋存状态进行了分类, 主要分为水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、有机态、硅铝化合物结合态与硫化物结合态。相应的提取剂与提取方法见表 1。鉴于目前对煤中钠元素的认识, 钠的可能存在形态有水溶态、有机态和残渣态, 不同的萃取剂可提取煤中不同形态赋存的钠元素。

表 1 煤中无机元素赋存形态及相应的提取剂

步骤	形态	提取剂
1	水溶态	4 g 样品加 30 mL 水
2	可交换态	步骤 1 后残渣加 30 mL NH ₄ AC(醋酸铵)
3	碳酸盐结合态	步骤 2 后残渣加 1.47 g/cm ³ 三氯甲烷溶液, 下沉者加 10 mL HCl(0.5%)
4	有机态	步骤 2 后残渣加 1.47 g/cm ³ 三氯甲烷溶液, 上浮者 40 °C 干燥, 650 °C 灰化, 加 1: 1 的 HNO ₃ 和 HClO ₄
5	硅铝化合物结合态	步骤 3 后残渣加 2.89 g/cm ³ 三溴甲烷溶液, 上浮者加 1: 1 的 HNO ₃ 和 HF
6	硫化物结合态	步骤 3 后残渣加 2.89 g/cm ³ 三溴甲烷溶液, 下沉者加 1: 1 的 HNO ₃ 和 HF

汉春利等^[8]认为以水作提取剂可提取煤中氯化钠晶体、水合离子及溶解于煤孔隙水分中的钠元素等水溶态钠。不同煤中水溶态钠的含量存在显著差异。刘小伟等^[9]提取大同煤和小龙潭煤中的水溶态钠分别占总钠含量的 11.6% 与 15.6%, 而汉春利提取的神木煤和晓云煤中的水溶态钠则分别占总钠含量的 47% 和 20%。

分析煤中钠的来源, 煤中有机钠主要来源于成煤植物以及成煤过程中无机钠的转化迁移。因此煤中有机钠与成煤植物类型、成煤时代有较大关系。许多研究者^[10-11]认为煤中的有机钠主要由 2 部分组成: 一部分以羧酸盐形式存在; 另一部分则以配位形式存在于煤结构含氮或含氧官能团上。2 部分有机钠与煤结合的强弱程度不同, 可通过醋酸铵溶液与盐酸溶液分别提取^[12]。图 1 为澳大利亚原煤、水洗煤和盐酸洗煤的 EDX 谱图^[13]。由图 1 可以看出, 经过水洗后, 钠、氯含量降低, 经过酸洗后氯离子消失, 钠含量进一步减少。醋酸铵与盐酸提取煤中有机钠化学反应分别见式(1)和式(2)^[9]:



式(2)中的氧也可能是氮。经过水、醋酸铵、盐酸等萃取剂逐级提取后仍滞留在煤中的钠被称为不可溶钠或残渣态钠^[4]。目前对于煤中不可溶钠的赋存形式研究较少, 仅假设为可能以硅铝酸盐形式存在^[12]。基于上述假设, 许多学者认为在煤的燃烧、气化利用过程中, 硅铝酸钠具有较高的熔点而不易分解或蒸发, 因此不存在结渣、沉积等而影响锅炉正常运行的问题。但煤中不可溶钠是否等价于硅铝酸钠, 及其在燃烧、气化过程中与其他形式钠的转化、迁移等问题还有待进一步研究。

1.2 组分分离

煤中钠在惰质组、镜质组、不同煤岩组分或矿物质中的分布差异反映出钠在成煤植物不同部位的含量不同。因此通过高钠煤进行分离、富集煤岩组分, 研究不同煤岩组分中的钠含量关系有利于进一步认识煤中钠, 特别是来自成煤植物中的钠赋存形态。煤岩组分分离、富集有 2 种方法: 手选和浮沉分级^[14]。浮沉实验不宜用于研究煤中钠在煤岩富集物中的分布。主要原因有: 部分煤中钠离子溶于水, 浮沉剂带入的氯、锌离子可能与煤中部分钠发生离子交换作用, 这些均会影响对钠在煤岩富集物中分布的判断。汉春利等^[8]通过肉眼观察手选法获得煤中钠在富镜质组、富惰质组中的分布, 发现富惰质组中总钠含量较高, 水溶态钠较少, 醋酸铵溶钠

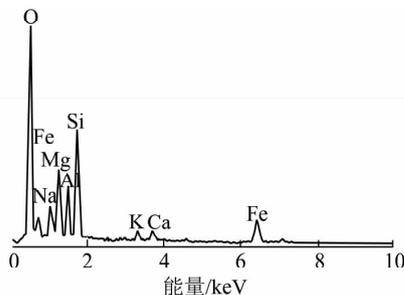


图 1 不同洗煤的 EDX 谱图

较高。

1.3 低温灰化

低温灰化是在温和条件下将煤中矿物分离出来的常用方法。该方法得到的煤中矿物质基本保持了其在煤中分布的原貌形态,然后通过X射线衍射鉴定矿物的种类以获取煤中钠在矿物质中的结合形态。因此,国内外许多学者用低温灰化+X射线衍射鉴定煤中矿物,以了解煤中钠元素与矿物的关系及微细矿物对煤中钠元素的贡献^[15]。

2 煤中钠控制技术

高钠煤中的钠等碱金属氧化物在燃烧时升华,在钢管壁面的催化作用下,可与烟气中的 SO_3 或 SO_2 形成硫酸盐,并冷凝在管壁上。硫酸盐与飞灰中的氧化铁(Fe_2O_3)及烟气中的 SO_3 反应生成复合硫酸盐 $[\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 、 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 或与飞灰中氧化铝形成 $[\text{Na}_3(\text{SO}_4)_2]$ 、 $[\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$,这些反应产物在 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 内生成有黏性熔状,可捕捉飞灰,还可继续形成黏结物,使结灰层迅速增厚^[16]。燃烧高钠煤的锅炉在一段时间后结渣、积灰严重,必须停车清理,因此在利用高钠煤过程中,可选技术主要有:改进锅炉设计、动力煤分选、离子交换、燃烧过程中掺混添加剂等。

2.1 改进锅炉设计

针对高钠煤结渣、积灰等问题,如燃烧高钠煤的锅炉对流受热面沾污、积灰和管壁磨损,主要原因是受热面管间空间完全被积灰堵死形成“烟气走廊”,烟气冲刷造成高温再热器、高温过热器磨损。因此可在锅炉易结渣部位采用特殊材料,以延长锅炉使用寿命。郭瑞霞等^[17]发现钠元素在热解过程中随实验温度的升高其析出量增加,随压力的升高其析出量减少,其中温度是主要影响因素。李勇^[12]研究表明,随温度的升高,碱金属含量逐渐降低。因此可以通过改进锅炉局部区域的设计温度,使尽可能多的钠化合物停留在灰分中。

2.2 动力煤分选

发展动力煤分选,提高商品动力煤质量是未来洁净煤技术的发展趋势^[18]。张舒洁等^[6]认为煤炭分选可以脱除部分微量元素,其脱除率主要取决于微量元素的赋存状态、分选方法等。根据煤中钠的来源与逐级提取方法,可知分选过程中去除外来矿物质的同时,煤中的水溶态钠,以及部分矿物质中的惰性钠也可随之去除。但对不同的煤种而言,水溶

态钠、外来矿物质混入的钠含量差异明显,能否通过动力煤分选消除高钠煤燃烧所引起的结渣、积灰等问题,需针对具体的煤种而言,如徐州煤的水溶态钠和不可溶钠质量分数分别占到总钠的42%与43%,通过分选可去除其总钠含量的50%以上^[4]。

2.3 离子置换

在煤炭加工利用前,通过特殊试剂交换煤中的可溶钠以达到降低总钠的目的。Esen Bolat^[19]研究了盐酸、硝酸等去除煤中矿物质的效果,发现离子置换方法与动力煤分选相结合更为有效和经济。如在分选过程中使用可与煤中钠发生离子置换的重液,降灰的同时可去除煤中水溶态钠、部分有机钠和惰性不可溶钠。

2.4 添加剂作用

在高钠煤燃烧、气化过程中,通过添加一些物质与钠元素作用,可在较高温度下控制其结渣、积灰、沾污和腐蚀等问题^[20]。添加物的作用主要体现在2方面:一是某些添加物可与燃烧或气化过程中熔点低、黏性高的钠化合物反应生成较高熔点的钠化合物,如硅铝酸钠^[2];二是尽管某些添加剂不会与煤中钠发生化学反应,但能较好地分散在低熔点钠化合物的表面,减少黏性钠化合物与灰渣的接触机会,进而降低结渣、积灰现象^[21]。

Robert等^[20]发现高岭土、蛭石、硅粉、矾土等在高钠煤气化过程中能与钠元素反应生成硅酸钠、铝酸钠、硅铝酸钠等化合物,尽管硅酸钠单独存在时黏性较强,但生成的其他钠化合物的存在提高了灰分的软化温度,结渣的倾向性减弱。图2为煤中添加10%质量分数的蛭石后灰渣的EDX图。从图2中可以看出,蛭石在加热过程中能够与钠元素反应,生成铝、硅含量较高的钠化合物。Vuthaluru等^[22]认为在高钠煤中添加乳酸铝、氯化钠等低熔点化合物可转化为 MgAlO_4 和硅铝酸钠等铝化合物富集相,腐蚀、结渣现象减少。如在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 的烟气温度下,经乳酸铝处理后的高钠煤积灰现象明显减少。

基于黏结性钠化合物生成机理,可在煤的燃烧过程中添加某些惰性物质,减少黏性化合物与飞灰的接触机会,进而达到控制高钠煤在燃烧利用过程中的结渣、积灰和高温腐蚀等问题^[16]。如DAHL-INR S等^[21]在高钠煤气化过程中加入白云石、方解石2种惰性物质,均能覆盖在黏性硅酸钠表面减少与其他灰分的接触机会,并认为灰分粒度分布与化学成分对其效果影响明显。在结渣的灰渣中添加不

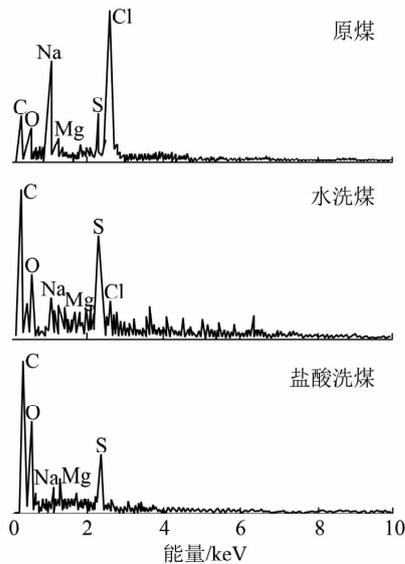


图2 添加10%蛭石后的灰渣EDX图

同含量白云石的效果如图3所示。由图3可以看出添加剂含量越大,结渣现象越不明显。

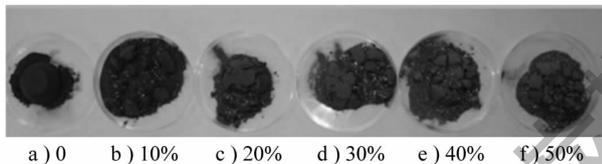


图3 白云石添加量对灰渣再结渣的影响

3 结 语

中国新疆等部分地区煤中的钠含量偏高,在加工利用过程中煤中钠的结渣、积灰和高温腐蚀等问题限制了高钠煤的广泛应用和地区经济发展。在燃烧或气化炉中提高高钠煤配比或完全使用高钠煤是目前的研究热点,而从煤中钠赋存形式和迁移机理角度寻求科学、经济的煤中钠控制技术是普遍关注的问题。本文主要综述了煤中钠矿物赋存形态的分析和研究手段,如逐级提取、组分分离和低温灰化等的技术进展和发展现状。另外,对煤中钠的赋存状态和煤在加工利用过程中与钠元素有关的结渣、积灰与高温腐蚀等控制技术的研究现状和进展进行了分析。

参考文献:

- [1] 董明钢. 高钠煤对锅炉受热面结渣、沾污和腐蚀的影响及预防措施[J]. 热力发电, 2008, 37(9): 35-39.
- [2] 张 军, 汉春利, 刘坤磊, 等. 煤中碱金属及其在燃烧中的行为[J]. 热能动力工程, 1999, 14(3): 83-85.
- [3] 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 1997.
- [4] 刘 敬, 王智化, 项飞鹏, 等. 淮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.
- [5] 王 擎, 柳 桐, 柏静儒, 等. 逐级化学提取(SCEE)技术及其在煤微量元素赋存状态研究中的应用[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(1): 25-29.
- [6] 张舒洁, 陶秀祥. 煤中微量元素在分选过程中迁移规律研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(4): 120-124.
- [7] 代世峰, 任德贻, 李生盛. 煤及顶板中稀土元素赋存状态及逐级化学提取[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5): 349-354.
- [8] 汉春利, 张 军, 刘坤磊, 等. 煤中钠存在形式的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(6): 575-578.
- [9] 刘小伟, 徐明厚, 姚 洪, 等. 煤中钠元素赋存形态对亚微米颗粒物形成的影响[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(9): 1589-1592.
- [10] Lian Zhang, Yoshihiko Ninomiya, Toru Yamashita. Occurrence of inorganic elements in condensed volatile matter emitted from coal pyrolysis and their contributions to the formation of ultrafine particulates during coal combustion[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(4): 1482-1489.
- [11] Philip J van Eyk, Peter J Ashman, Graham J Nathan. Mechanism and kinetics of sodium release from brown coal char particles during combustion[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(12): 2512-2523.
- [12] 李 勇. 燃煤过程中碱金属赋存、迁移规律数值模拟及试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.
- [13] 卫小芳, 刘铁峰, 黄戒介, 等. 澳大利亚高盐煤中钠在热解过程中的形态变迁[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 145-149.
- [14] 王共远, 吴国光, 李启辉. 煤显微组分分离技术及其应用的研究进展[J]. 中国煤炭, 2005, 31(8): 52-54.
- [15] 张军营, 任德贻, 赵峰华, 等. 煤中微量元素赋存状态研究方法[J]. 煤炭转化, 1998, 21(4): 12-17.
- [16] 于 强, 张健强. 燃用高钠煤对锅炉受热面的影响[J]. 锅炉制造, 2012, 4(7): 4-6.
- [17] 郭瑞霞, 杨建丽, 刘东艳, 等. 煤热解过程中无机有害元素的变迁规律[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 101-105.
- [18] 俞珠峰, 路迈西, 吴立新. 发展动力煤洗选 提高商品动力煤质量[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(4): 14-20.
- [19] Esen Bolat, Selma Saglam, Sabriye Piskin. Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 57(2): 93-99.
- [20] Robert S D, Johnny R D, Wan W P, et al. Preventing ash agglomeration during gasification of high-sodium lignite[J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 785-793.
- [21] DAHLINR S, PENG Wanwang, NELSONM, et al. Formation and prevention of agglomerated deposits during the gasification of high-sodium lignite[J]. Energy and Fuels, 2006, 20(6): 2465-2470.
- [22] Vuthaluru H B, Wall T F. Ash formation and deposition from a Victorian brown coal - modelling and prevention[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 53: 215-233.