

煤炭加工与环保

CO₂-水处理准东煤钠脱除效果研究

翁兴媛 齐越超 马志军 关智浩 苏文贵

(辽宁工程技术大学 矿业学院 辽宁 阜新 123000)

摘 要:为解决新疆准东高钠煤在燃烧利用时所引起的锅炉结渣与沾污等问题,采用CO₂-水处理方法进行煤燃前脱钠。在煤液比为1:20的混合液中,在保持一定的水浴温度和搅拌转速100 r/min的条件下,持续通入CO₂,考察了煤样粒度、CO₂通入时间和温度对脱钠效果的影响。结果表明:在CO₂通入时间为24 h的常温常压CO₂-水处理过程中,煤样粒径的减小有利于提升脱钠率,粒径为0.1~0.2 mm时,脱钠率达到86.1%。在常温常压下CO₂通入6 h后可以脱除大量的水溶钠和部分有机钠,脱钠率达到83.1%。温度升到40℃时加剧了煤中水溶钠、醋酸铵溶钠、稀盐酸溶钠的脱除效果,脱钠率可达到88.3%,达到了燃烧锅炉对煤质的要求。

关键词:准东高钠煤;脱钠率;锅炉结渣;有机钠

中图分类号:TQ533;TQ536

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2017)04-0176-05

Study on sodium removal effect with CO₂-water treatment method for Zhundong Coal

Weng Xingyuan, Qi Yuechao, Ma Zhijun, Guan Zhihao, Su Wengui

(School of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In order to solve the problems of boiler slagging and fouling caused by Xinjiang Zhundong high sodium coal during combustion, the CO₂-water treatment method was used to remove sodium before burning, when in the mixture of coal and liquid ratio of 1:20, maintaining a certain water temperature and stirring speed of 100 r/min with the conditions of ventilation with carbon dioxide gas, different particle size of coal, the ventilation time of carbon dioxide and temperature on the influence of sodium effect were investigated. The results showed during CO₂-water pretreatment under normal temperature and normal pressure when the time of 24 hours of CO₂ ventilation, while the decrease of particle size could facilitate increase the sodium removal efficiency, sodium removal efficiency reached 86.8% when particle size of coal was 0.1~0.2 mm. Under the normal temperature and atmospheric pressure, it could be removed large amounts of water soluble sodium and part of the organic sodium after six hours with carbon dioxide, sodium removal efficiency reached 83.1%. When the temperature rose to 40℃, it increased the removal effect of water soluble sodium, sodium ammonium acetate solution, dilute hydrochloric acid soluble sodium in coal, sodium removal efficiency could reach 88.3%, which had reached the requirements of coal burning boiler.

Key words: high sodium Zhundong Coal; sodium removal efficiency; boiler slagging; organic sodium

0 引 言

我国高钠煤主要分布在新疆准东地区,其预测储量达3 900亿t,累计探明储量约2 100亿t^[1],由

于成煤历史和当地特殊的自然地理环境,煤中碱金属Na₂O的含量总体都在2%以上,部分矿区甚至高达10%以上,远高于其他地区动力煤中的钠含量。准东煤中过高的钠含量在其燃烧过程中容易造成锅

收稿日期:2016-10-20;责任编辑:代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2017.04.031

基金项目:辽宁省煤炭资源安全开采与洁净利用工程研究中心开放基金资助项目(LUTU15KF17)

作者简介:翁兴媛(1967—),女,吉林省吉林市人,副教授,硕士生导师。通讯作者:齐越超, Tel: 18342837144, E-mail: 373728041@qq.com

引用格式:翁兴媛,齐越超,马志军,等.CO₂-水处理准东煤钠脱除效果研究[J].煤炭科学技术,2017,45(4):176-180.

Weng Xingyuan, Qi Yuechao, Ma Zhijun, et al. Study on sodium removal effect with CO₂-water treatment method for Zhundong Coal[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(4): 176-180.

炉换热面沾污、结渣、腐蚀和积灰等问题,导致煤炭利用率降低^[2-3]。对于以上问题,目前的解决方法主要集中在燃烧设备改进和原料处理这 2 方面,对燃烧设备的改进一般集中在锅炉设计以及新锅炉材料的开发应用等方面^[4]。目前准东高钠煤的燃烧利用较多采用与低钠煤混烧,或者燃烧时投入添加剂,如高岭土、石英等^[5-7],这些方法可以减缓结渣、腐蚀等问题的发生,却不能从根本上解决问题。而对于高钠煤的燃前处理,工业上一般采用水洗对高钠煤进行脱钠,但效果较差且煤中仍残留的有机钠对锅炉造成的危害较大;试验室多采用酸洗脱钠,酸洗多采用盐酸、硝酸等无机酸^[8-10],也有少数学者采用有机酸进行试验^[11],酸洗后需彻底脱除新带入的酸,以避免加剧对设备的腐蚀。因此需要一种高效经济的脱钠方式, Hayashi 等^[12]利用 CO₂-水处理方法在压力 0.6 MPa 时,成功脱除次烟煤中 50% 的碱土金属钙; Masaki 等^[13]在常温常压下,采用 CO₂-水处理方法使煤中碱金属元素含量得到有效降低;王文慧等^[14]运用 CO₂-水处理方法对高钠煤进行脱钠,证明其钠脱除率为 88%,远强于常温常压下水洗脱钠,但略逊于酸洗脱钠率 93%。笔者主要研究准东高钠煤样粒度、时间、温度等因素,对其采用 CO₂-水处理后煤灰中 Na₂O 含量降低效果以及对不同赋存形态钠的脱除效果的影响,为新疆高钠煤提质以及提升煤炭企业经济附加值提供技术支持。

1 试 验

1.1 试验原料

新疆准东高钠煤煤质分析和煤灰成分分析见表 1 和表 2。从表 2 可知,准东煤煤灰中碱金属中钠含量(以 Na₂O 计)高于 4%,为典型高钠煤。

表 1 准东煤煤质分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Zhundong Coal

元素分析/%						工业分析/%			
w(C)	w(H)	w(O)	w(S)	w(N)	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	
66.12	3.4	15.63	0.38	0.60	7.69	6.16	26.23	59.92	

表 2 准东煤煤灰成分分析

Table 2 Ash analysis of Zhundong Coal

质量分数/%										
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	
4.02	5.66	17.15	26.17	0.16	16.88	0.83	20.96	2.45	5.46	

煤中钠主要以有机钠和无机钠 2 种形式存在^[15],煤中钠的赋存形态可分为水溶钠、醋酸铵溶

钠、稀盐酸溶钠和不可溶钠^[16],准东煤中不同赋存形态的钠含量测定结果见表 3。

表 3 准东煤中不同赋存形态的钠含量

Table 3 Content of different sodium occurrence mode in Zhundong Coal

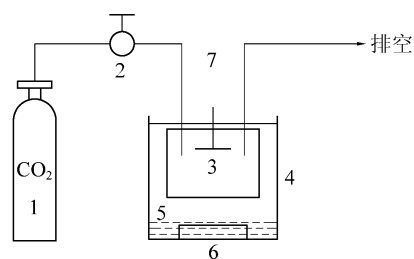
煤样	钠含量/10 ⁻⁶			
	水溶钠	醋酸铵溶钠	稀盐酸溶钠	不可溶钠
准东煤	932.81	577.54	151.06	226.59

高钠煤中水溶钠主要为氯化物晶体的钠盐和以水合离子形式存在的无机钠^[17];醋酸铵在可以萃取煤中水溶钠的基础上,还能萃取出以羧酸盐形式为主的有机钠;稀盐酸溶钠中主要是以配位形式出现在煤结构中含氮和氧官能团上的有机钠^[18];在萃取后的固体残渣中发现了以硅酸盐为主要存在形式的不可溶钠^[19]。从表 3 可知,准东煤中钠以水溶性钠为主,其主要来源通常认为是煤植物吸收水分中的无机物和新疆地理环境的不断变化导致的^[15],煤中有机钠主要来源于成煤植物和成煤过程中无机钠的转化迁移^[20]。

1.2 脱钠试验

常温常压下,CO₂通入水中形成碳酸,准东煤中与羧基结合的有机钠在弱酸环境中由氢离子取代,经过一定时间处理可以脱除高钠煤中大部分水溶钠和有机钠。

将 20 g 原煤与 400 mL 去离子水溶液混合(煤液比 1:20),将混合液转移到三口烧瓶中,在水浴温度保持一定、搅拌转速 100 r/min 的条件下持续通入一定量的 CO₂进行洗涤,CO₂吹脱强度为 5.26 L/min,煤样经过 CO₂-水处理后在 105 ℃ 下干燥处理,试验装置如图 1 所示。



1—二氧化碳钢瓶; 2—CO₂减压阀; 3—螺旋搅拌桨;
4—水浴装置; 5—水; 6—加热器; 7—氧气带

图 1 CO₂-水处理脱钠装置

Fig. 1 Device of sodium removal with CO₂-water treatment method

由于原子吸收光谱法灵敏度高,抗干扰能力强,

其结果精准度较高,故经脱钠后的煤样采用乙炔-空气火焰原子吸收光谱法进行钠含量测定,检测严格按照 GB/T 1574—2007《煤灰成分分析方法》进行。

1.3 萃取试验

采用不同萃取液逐级萃取的方法可测定准东高钠煤中不同赋存形态的钠含量,称取处理后煤样 5 g,加去离子水使煤液比为 1:30,在恒温 60 ℃ 的水浴中静置 2 h 后,进行过滤、干燥(105 ℃、2 h),得到的煤样按煤液比 1:15 添加去离子水,以获得残留在其表面的水溶钠,对 2 次滤液分别用电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行分析。用 0.1 mol/L 醋酸铵、0.1 mol/L 盐酸重复如上操作。对盐酸过滤后的煤样在 105 ℃ 下干燥 2 h,放入聚四氟乙烯烧杯中,先加入 20 mL 硝酸,在电热板上加热到无黄烟冒出,加入 20 mL 王水、2 mL 高氯酸和 20 mL 氢氟酸进行消解,并对消解液用电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行分析。

2 试验结果与分析

2.1 煤样粒度对准东煤脱钠效果的影响

选取不同粒度的准东煤煤样(>1 mm、0.4~1 mm、0.2~0.4 mm、0.1~0.2 mm、<0.1 mm),在常温、常压下持续通入 CO₂ 气体 24 h 后,采用《煤灰成分分析方法》测定 5 种不同煤样煤灰中 Na₂O 的含量,再通过萃取试验测其脱钠试验前后不同赋存形式的钠含量,结果分别见表 4 和图 2。

表 4 煤样粒度对煤灰中 Na₂O 含量和脱钠率的影响

Table 4 Effect of different particle size on Na₂O content and sodium removal efficiency for coal ash

粒度/mm	Na ₂ O 质量分数/%	脱钠率/%
>1	0.73	81.9
0.4~1	0.65	83.8
0.4~0.2	0.60	85.0
0.2~0.1	0.56	86.1
<0.1	0.53	86.8

由表 4 可知,在洗涤时间为 24 h,5 种不同粒度煤样煤灰中 Na₂O 的含量均小于 0.73%,其脱钠率均高于 81.9%,且煤样粒度的减少能有效提高脱钠率,煤样粒度小于 0.1 mm 时,煤灰中 Na₂O 的含量为 0.53%,脱钠率达到 86.8%,说明 CO₂-水处理过程中煤样颗粒的粒径越小越有利于煤灰中 Na₂O 含

量的降低。

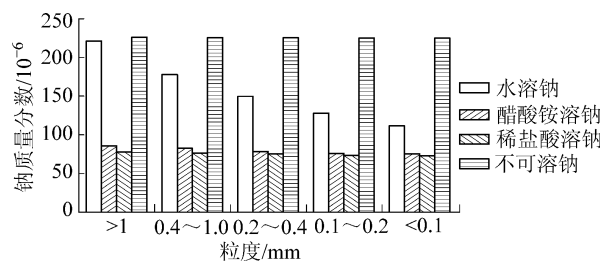


图 2 不同粒度对准东煤中不同赋存形式钠含量的影响

Fig. 2 Effect of different particle size on sodium content with different sodium occurrence mode for Zhundong Coal

由图 2 可以看出,采用 CO₂-水处理方法后,与原煤对比,5 种不同粒度的煤样中水溶钠、醋酸铵溶钠和稀盐酸溶钠都大幅度减小,不可溶钠在 CO₂-水处理中保持稳定含量;煤样粒度大于 1 mm 时,煤中水溶钠、醋酸铵溶钠和稀盐酸溶钠全部大于其他粒度煤样,同时随粒度的减小,3 种赋存形态的钠含量也在降低,可见煤样粒度的增加对水溶钠向溶液中扩散有一定的阻碍作用,同时粒度的减小有利于醋酸铵溶钠和稀盐酸溶钠的析出,因为煤样粒度越大,脱钠过程中孔隙结构中有有机钠越难与 CO₂-水接触,而且孔隙内已经脱除的钠也越难扩散到煤样颗粒之外;考虑到煤样粒度为 0.2~0.1 mm 和 <0.1 mm 的脱钠效果较为接近,且 0.2~0.1 mm 的粒度范围更为精确,因此后续选取粒径为 0.2~0.1 mm 的准东高钠煤进行试验。

2.2 时间对准东煤脱钠效果的影响

常温常压下持续通入 CO₂ 气体 3、6、9、12、24 h 后,对 5 种固体煤样采用《煤灰成分分析方法》测定煤灰中 Na₂O 的含量,再通过萃取试验测其不同赋存形式钠的变化量,结果分别见表 5 和图 3。

表 5 时间对煤灰中 Na₂O 含量和脱钠率的影响

Table 5 Effect of time on Na₂O content and sodium removal efficiency for coal ash

时间/h	Na ₂ O 质量分数/%	脱钠率/%
3	1.89	52.9
6	0.68	83.1
9	0.66	83.6
12	0.62	84.6
24	0.56	86.1

由表 5 可知,随 CO₂ 通入时间的增加,煤灰中 Na₂O 的含量逐渐变小,CO₂ 通入时间 3 h 后煤中

Na₂O 质量分数降低到 1.89%, 已不属于高钠煤, CO₂ 通入时间 6 h 后, 脱钠率高达 83% 以上, 煤中 Na₂O 质量分数均小于 1%, 达到了我国动力煤标准; CO₂ 通入时间 24 h 后脱钠率也只有 86.1%, 这是因为一定时间内, 煤中的钠在 CO₂-水中反应时被高效脱除, 6 h 时达到了一个基本的脱钠量, 随着时间的增加, 脱钠率变化较小; CO₂ 通入时间 6 h 后, 煤灰中 Na₂O 质量分数为 0.68%, 计算煤中当量钠小于 0.3%, 此时煤样的锅炉沾污程度和结渣倾向均较低。

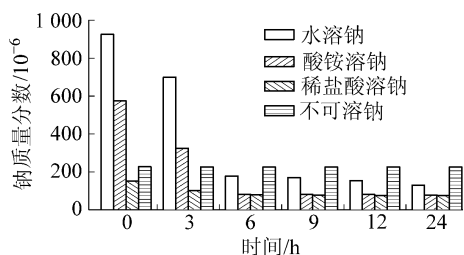


图 3 时间对准东煤中不同赋存形式钠含量的影响

Fig. 3 Effect of time on sodium content with different sodium occurrence mode for Zhundong Coal

由图 3 可以看出, 随着时间的增加, 大部分水溶钠和醋酸铵溶钠被脱除, 近 50% 的稀盐酸溶钠被脱除, 而不可溶钠含量基本不变; 6 h 内煤中钠在 CO₂-水的作用下高效地脱离原煤主体, 随着 CO₂ 通入, 煤样表面受到影响, 颗粒表面和孔隙结构中大量的水溶钠被脱除, 其他有机钠在 CO₂-水形成的弱酸环境中被氢离子取代出, 6 h 后 CO₂-水处理基本没有使有机钠的含量产生变化, 被脱除的是残留在孔隙结构中水溶性的钠。综合表 4 和图 2 的分析及工业生产中 CO₂ 通入量的成本和脱钠效果, 最终确定 CO₂ 通入时间为 6 h。

2.3 温度对准东煤脱钠效果的影响

在 CO₂ 通入时间为 6 h 时, 选取不同的水浴温度 20、25、30、35、40 °C 对脱钠后的固体煤样采用《煤灰成分分析方法》测定煤灰中 Na₂O 含量, 再通过萃取试验测其不同赋存形式的钠含量, 试验结果分别见表 6 和图 4。

温度影响无机盐溶解、离子和分子扩散运动, 温度升高使反应速率和分子扩散也会更加剧烈。由表 6 可以看出, 随着温度升高, 脱钠率逐渐增加, 当温度从 20 °C 升至 40 °C 时, 脱钠率分别为 78.1% 和 88.3%, 温度升高使脱钠率提升 10.2%, 煤灰中 Na₂O 含量降低 0.41%。

表 6 温度对煤灰中 Na₂O 含量和脱钠率的影响

Table 6 Effect of temperature on Na₂O content and sodium removal efficiency for ash coal

温度/°C	Na ₂ O 质量分数/%	脱钠率/%
20	0.88	78.1
25	0.68	83.1
30	0.60	85.0
35	0.54	86.6
40	0.47	88.3

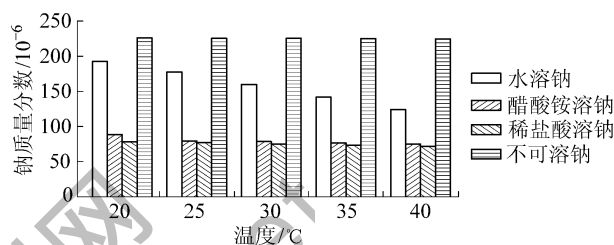


图 4 温度对准东煤中不同赋存形式钠含量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on sodium content with different sodium occurrence mode for Zhundong coal

图 4 表明, 随着温度从 20 °C 升高到 40 °C, 大量水溶钠被脱除, 醋酸铵溶钠和稀盐酸溶钠也有一定的减少, 其脱除效果分别提升了 15% 和 8%, 这是由于常压下, 随着温度提升, 煤样中大量孔隙打开且钠溶解速度增大, 水溶钠可以更有效地扩散到水溶液中; 同时温度升高与 CO₂ 气体的持续通入加剧了分子和离子的运动, 提高了氢离子置换有机钠的反应速率; 升高温度时, 煤结构中较弱键结合的侧键和一些含氧官能团也可能分解, 析出不同气体, 既加快水溶钠向水溶液中的扩散, 又能促进分离煤结构上的有机钠。

3 结 论

1) 准东高钠煤在 CO₂-水处理过程中, 煤样粒度减小有利于水溶钠向外扩散和有机钠的析出, 由于粒径为 <0.1 mm 和 0.1~0.2 mm 的煤样脱钠效果接近, 考虑到工业成本以及脱钠效果, 将准东高钠煤破碎至粒径 0.1~0.2 mm 进行燃前脱钠是可行的。

2) 常温常压下 CO₂ 持续通入 6 h 后, 大量的水溶钠和部分有机钠被脱除, 脱钠率达到 83.1%; 24 h 后脱钠率只有 86.1%, 有机钠的含量几乎不会变化, 被脱除的是残留在孔隙中的水溶钠。综合考虑试验成本与脱除效果, 确定 CO₂ 通入时间为 6 h。

3) 温度是采用 CO₂-水处理脱钠的重要影响因

素 温度升高促进煤中钠向溶液中的扩散 加剧了溶液中氢离子对煤中有机钠的置换反应 煤中水溶性钠、醋酸铵溶钠和稀盐酸溶钠含量均随时间升高而下降 常压下当温度为 40 ℃ 时脱钠率达到 88.3%。

参考文献(References):

- [1] 严陆光,夏训诚,吕绍勤,等.大力推进新疆大规模综合源基地的发展[J].电工电能新技术,2011,30(1):1-7.
Yan Luguang, Xia Xuncheng, Lyu Shaoqin, *et al.* Vigorously promote the development of Xinjiang large scale comprehensive source base[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2011, 30(1): 1-7.
- [2] 杨忠灿,刘家利,何红光.新疆准东煤特性研究及其锅炉选型[J].热力发电,2010,39(8):38-40.
Yang Zhongcan, Liu Jiali, He Hongguang. Study on properties of Zhundong Coal in Xinjiang and type-selection for boilers burning this coal sort [J]. Thermal Power Generation, 2010, 39(8): 38-40.
- [3] 岑可法,樊建人,池作和,等.锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M].北京:科学出版社,1994.
- [4] 李鹏,曾琦,李东本.燃用准东煤锅炉设计优化建议[J].华电技术,2015(6):69-71.
Li Peng, Zeng Qi, Li Dongben. Suggestion on design optimization of Zhundong coal fired boiler[J]. Huadian Technology, 2015(6): 69-71.
- [5] 崔育奎,张翔,乌晓江.配煤对新疆准东高碱煤沾污结渣特性的影响[J].动力工程学报,2015,35(5):361-365.
Cui Yukui, Zhang Xiang, Wu Xiaojang. The effect of coal blending ratio on slagging/fouling characteristics of Zhundong Xinjiang high-alkali coal[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2015, 35(5): 361-365.
- [6] 魏博,王学斌,张利孟,等.掺烧废弃硅粉对准东煤钠迁移及灰熔融影响的实验研究[J].中国电力,2014(10):98-102.
Wei Bo, Wang Xuebin, Zhang Limeng, *et al.* Experimental research on the impacts of Zhundong Coal blending waste silicon powder on sodium transformation and ash fusion [J]. Electric Power, 2014(10): 98-102.
- [7] 王学斌,魏博,张利孟,等.温度和 SiO₂ 添加物对准东煤中碱金属的赋存形态及迁移特性的影响[J].热力发电,2014,43(8):84-88.
Wang Xuebin, Wei Bo, Zhang Limeng, *et al.* Effect of temperature and silicon additives on occurrence and transformation characteristics of alkali metal in Zhundong Coal [J]. Thermal Power Generation, 2014, 43(8): 84-88.
- [8] Kosminski A, Ross D P, Agnew J B. Transformations of sodium during gasification of low-rank coal [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(11): 943-952.
- [9] Paul M, Seferinolu M, Ayçık G A, *et al.* Acid leaching of ash and coal: time dependence and trace element occurrences [J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 79(1): 27-41.
- [10] 陈川,张守玉,施大钟,等.准东煤脱钠提质研究[J].煤炭转化,2013,36(4):14-18.
Chen Chuan, Zhang Shouyu, Shi Dazhong, *et al.* Study on sodium removal for Zhundong Coal upgrading [J]. Coal Conversion, 2013, 36(4): 14-18.
- [11] Jiang L, Hu S, Sun L, *et al.* Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass [J]. Bioresource Technology, 2013, 146: 254-260.
- [12] Hayashi J, Takeuchi K, Kusakabe K, *et al.* Removal of calcium from low rank coals by treatment with CO₂ dissolved in water [J]. Fuel, 1991, 70(10): 1181-1186.
- [13] Masaki K, Kashimura N, Takanohashi T, *et al.* Effect of pretreatment with carbonic acid on "Hyper Coal" (ash-free coal) production from low-rank coals [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(5): 2021-2025.
- [14] 王文慧,薛毅,李显,等.准东煤 CO₂-水洗脱钠及其热解燃烧特性研究[C]//2015 年中国化工学会年会论文集.北京: [出版者不详], 2015.
- [15] 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.
Han Chunli, Zhang Jun, Liu Kunlei, *et al.* Modes of occurrence of sodium in coals [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(6): 575-578.
- [16] 陈川,张守玉,刘大海,等.新疆高钠煤中钠的赋存形态及其对燃烧过程的影响[J].燃料化学学报,2013,39(7):832-838.
Chen Chuan, Zhang Shouyu, Liu Dahai, *et al.* Existence form of sodium in high sodium coals from Xinjiang and its effect on combustion process [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 39(7): 832-838.
- [17] Spiro C L, Wong J, Lytle F W, *et al.* Forms of potassium in coal and its combustion products [J]. Fuel, 1986, 65(3): 327-336.
- [18] Benson S A, Holm P L. Comparison of inorganic constituents in three low-rank coals [J]. Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development, 1985, 24(1): 145-149.
- [19] 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.
- [20] 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.