

引文格式:薛丹,张艳强,闫伦靖,等. 煤高温热解过程中氯的释放特性研究[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 500-509.
XUE Dan, ZHANG Yanqiang, YAN Lunjing, et al. Characteristics of chlorine release from coal pyrolysis at high-
temperatures[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 500-509.

煤高温热解过程中氯的释放特性研究

薛 丹^{1,2,3}, 张艳强⁴, 闫伦靖^{1,2,3}, 范润汉⁴, 白天育^{1,2,3}, 鲍卫仁^{1,2,3},
王美君^{1,2,3}, 廖俊杰^{1,2,3}, 常丽萍^{1,2,3}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原; 2. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原; 3. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原; 4. 山西梗阳新能源有限公司, 山西 太原)

摘 要:【目的】我国焦化企业副产品粗苯普遍存在氯含量波动及超标现象, 而入炉煤特性对氯迁移转化行为具有重要影响。【方法】基于煤结构特性与氯形态分布特征, 解析5种炼焦煤在热解过程中氯的释放行为, 研究挥发分二次反应温度与停留时间对氯释放过程的影响。【结果】结果表明, 煤中以有机形式存在的氯更容易释放, 有机氯含量较高的煤样在相同热解条件下氯释放更为充分, 柳林煤热解煤气和焦油中氯占比44.20%和53.67% (氯的释放率高达97.87%), 这是因为煤中有机氯主要通过共价键或碱性、含氧等基团配位与煤有机含碳结构结合, 易分解转化形成HCl或有机氯化物。然而, 内蒙古煤中氯的释放率为85.01%, 这是因为煤中钙、镁等金属组分可与HCl等反应生成相对稳定的无机氯化物。与停留时间相比, 挥发分的二次反应温度对氯释放的影响更为显著, 高温下大分子物质(如 $C_{13}H_{19}Cl$ 和 $C_{20}H_{12}Cl_2$)裂解形成了含氯自由基, 与富氢自由基结合后转化为HCl和碳原子数较低的含氯物质(如 $C_2H_2Cl_2O$, $C_2H_2Cl_4$), 有机氯化物和HCl两种形态间存在交互迁移行为。

关键词:煤热解; 氯形态; 释放特性; 二次反应; 热解温度

中图分类号:TQ530.2 **文献标识码:**A

DOI:10.16355/j.tyut.1007-9432.20250633

文章编号:1007-9432(2026)03-0500-10

Characteristics of Chlorine Release from Coal Pyrolysis at High-Temperatures

XUE Dan^{1,2,3}, ZHANG Yanqiang⁴, YAN Lunjing^{1,2,3}, FAN Runhan⁴, BAI Tianyu^{1,2,3},
BAO Weiren^{1,2,3}, WANG Meijun^{1,2,3}, LIAO Junjie^{1,2,3}, CHANG Liping^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 3. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 4. Shanxi Gengyang New Energy Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract:【Purposes】As a by-product of coking enterprises in China, crude benzene commonly exhibits fluctuations and exceedances in chlorine content. The characteristics of coal significantly impact the migration and transformation behavior of chlorine. 【Methods】On the basis of the structural characteristics of coal and the distributions of chlorine forms, release behavior of chlorine during cok-

收稿日期: 2025-11-05; 修回日期: 2025-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(22578307); 山西省科技成果转化引导专项(202304021301042); 山西省省筹资金资助回国留学人员科研项目(2024-039); 山西梗阳新能源有限公司技术开发项目(GYXNY[2024]135)

第一作者: 薛丹, 硕士研究生, (E-mail)18834862156@163.com

通信作者: 闫伦靖, 博士, 副教授, 主要从事煤、污泥等碳基能源高效清洁利用方面的研究, (E-mail)yanlunjing@tyut.edu.cn;

常丽萍, 博士, 教授, 主要从事煤清洁转化利用研究, (E-mail)lpchang@tyut.edu.cn

ing coal pyrolysis was analyzed. The effects of secondary reaction temperature and residence time of volatile on the chlorine release process were also investigated. **【Results】**The results indicate that chlorine in organic forms in coal is released more readily. Coal samples with higher organic chlorine content have more complete chlorine release under the same pyrolysis conditions. The chlorine content of pyrolysis gas and tar from Liulin coal is 44.20% and 53.67%, respectively (with a chlorine release rate of 97.87%). This is because the organic chlorine in coal is primarily bound to the coal structure via covalent bonds and/or coordinations with alkaline and oxygen-containing functional groups. It is therefore easily decomposed and converted into HCl or organic chlorides. However, the chlorine release rate for Inner Mongolian coal is only 85.01%, which is due to the presence of metallic components, such as calcium and magnesium. These metallic components can react with HCl to form relatively stable inorganic chlorides. Compared with residence time, the secondary reaction temperature of volatiles has a more significant impact on chlorine release. Macromolecular compounds (e. g., $C_{13}H_{19}Cl$, $C_{20}H_{12}Cl_2$) undergo cleavage to form chlorine-containing free radicals. Then, they are converted into HCl and lower-carbon-number chlorinated substances (e. g., $C_2H_2Cl_2O$, $C_2H_2Cl_4$) after combining with hydrogen-rich free radicals. There is interactive migration behaviour between these two forms of organic chloride and HCl.

Keywords: coal pyrolysis; chlorine form; release characteristics; secondary reaction; pyrolysis temperature

中国是全球最大的焦炭生产、消费国家,煤焦化产业是中国工业不可或缺的重要部分^[1]。随着焦化产品产业链的延伸及深加工技术的改进,后续工艺对煤焦化初始产品的要求不断提高^[1],如行业规定焦化粗苯中氯离子含量需不大于 15 mg/kg(YB/T5022—2016)。然而,焦化企业生产粗苯中氯含量经常超标且波动频繁,严重影响了企业生产稳定性和经济效益。粗苯中的氯主要来源于煤热解过程,受入炉煤中氯含量的直接影响。而煤中氯含量高低主要受地质条件、成煤过程等因素的影响,不同煤中氯含量差异巨大^[2-4]。煤热解过程中氯的释放规律的研究对其控制至关重要。

煤热解过程中氯的释放特性受到煤质特性(如煤变质程度、挥发分、氯赋存形态等)和环境条件(如温度、升温速率、气氛等)的影响^[5]。煤变质程度影响了氯的赋存形态与热稳定性。李震等^[6]通过吸附脱附动力学模型模拟了煤热解过程中氯的释放特性,结果表明高挥发分煤中氯更容易在低温下释放。挥发分含量高^[7],碳含量低^[8-9],变质程度低的煤^[10-11]在热解过程中氯更容易释放。赵宁等^[9]研究发现氯的释放率与煤样的粒度之间呈现出明显的相关性,当煤样的粒度增加时,氯的释放量先增大后减小,焦炭中氯含量先减小后增大。GUO 等人^[12]认为有机态的氯在 150~350 °C 释放,在煤中以弱吸附态存在的无机氯主要在 350~800 °C 下释放,

而以金属键结合的无机氯在 800 °C 下释放。LI 等人^[13]同样认为煤中存在的以共价形式结合有机氯在 500 °C 以下释放。水溶性氯一般在 800 °C 以上释放^[14]。总的来说,煤中以有机形式存在的氯主要在低温下以 HCl 形式释放,无机形式存在的氯则在高温下以 HCl、 Cl_2 、NaCl 及氯原子等形式释放^[15]。

此外,温度、升温速率、压力和气氛等同样影响氯的释放及分布。赵宁等人^[9]发现,当温度升高时焦炭中的氯含量逐渐减小,焦油和热解气中氯含量增大。煤热解过程中氯的释放特性与温度存在显著的关联^[16]。煤在惰性气氛下热解,300 °C 时氯已经开始释放,超过 800 °C 时氯基本释放完全^[17,18]。TSUBOUCHI 等^[19,20]发现当提高热解升温速率后,煤焦油中氯含量增加。而赵宁等^[9]则认为升温速率降低后氯的释放量增加。加压会限制煤中氯的释放^[21-22],这是因为压力升高后,挥发性氯在焦炭中停留时间增加,更多的 HCl 会与焦炭发生二次反应进而残留于焦炭中。同时,挥发分二次反应程度对煤热解反应及产物分布具有重要影响^[23],并改变了氯的迁移路径。

目前,关于氯的释放特性的研究多集中在升温速率、压力、气氛等方面^[24],对于炼焦煤高温热解过程中氯的迁移转化规律的研究较少。基于此,本文结合不同炼焦煤中氯赋存含量及有机/无机形态,考察了不同煤种热解后三相产物中氯的分布情况,

分析了挥发分二次反应程度对氯释放过程的影响, 以为煤热解过程氯的迁移及调控提供一定的理论支撑。

1 实验

1.1 原料性质

选取炼焦煤作为实验原料, 分别来自山西临汾市、灵石县、内蒙古巴彦淖尔市、山西中阳县和柳林县, 命名为Q1、Q2、Q3、Q4和Q5, 将煤样粉碎至0.2 mm以下, 置于真空干燥箱在105 ℃下干燥12 h后备用(排除水分的影响)。煤样的工业分析和元素分析依照GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》和GB/T 31391—2015《煤的元素分析》进行测定, 结果见表1。

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

样品	工业分析/%			元素分析(daf)/%				
	w(M _{ad})	w(A _d)	w(V _{daf})	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O*)
Q1	0.67	12.29	35.53	88.10	6.10	1.62	0.21	3.97
Q2	2.03	18.60	32.19	82.73	5.88	1.43	0.91	9.05
Q3	1.30	10.84	30.05	86.66	6.24	2.28	0.30	4.52
Q4	0.75	12.55	18.48	89.75	5.08	1.48	0.33	3.36
Q5	0.62	8.52	17.82	89.82	5.23	1.52	0.45	2.98

注: ad表示空气干燥基; d表示干燥基; daf表示干燥无灰基; *表示差减法

1.2 实验装置与方法

1.2.1 固定床热解装置

实验所用的固定床热解实验装置如图1所示, 反应管内径为50 mm, 长度为600 mm, 内置多孔烧结板用以盛放煤样。实验开始时, 将3 g煤样放入烧结板上, 设定氮气流量为300 mL/min, 对反应器吹扫20 min用以排出残留在反应管里的空气, 升温速率为10 ℃/min, 升温至1 000 ℃并恒温60 min以保证原料充分反应。待温度到达100 ℃时, 利用气袋开始对实验装置尾端气体进行收集。实验结束后待反应管温度降至室温, 回收石英管里的焦炭、收集水溶液并测量体积, 后续用四氢呋喃清洗U型管, 测量四氢呋喃溶液体积, 以便后续用于计算HCl及焦油中的氯含量。在不同二次反应温度与反应时间的实验中, 在石英管后端放入不同长度惰性石英砂, 改变载气及热解气流速进而控制二次反应时间, 实验装置如图2所示。固定床为多段加热炉分别控制温度, 将热解段设置为1 000 ℃, 二次反应段分别设置为750、800、850 ℃。

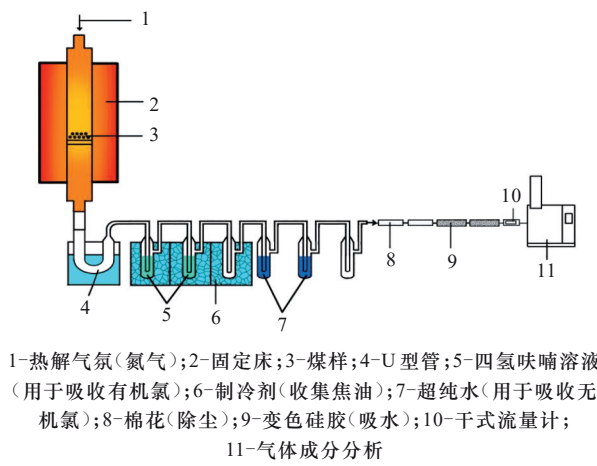
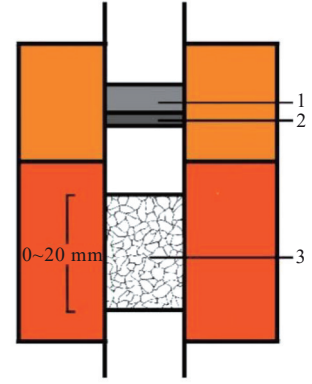


图1 管式炉热解实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of tubular furnace pyrolysis experimental setup



1-煤样放置区; 2-烧结板; 3-二次反应发生区

图2 煤样热解区及二次反应区示意图

Fig.2 Schematic diagram of pyrolysis zone and secondary reaction zone in coal samples

1.2.2 热解产率及平衡的计算

在实验结束后, 对焦炭产率 Y_{char} 、气体产率 Y_{gas} 、焦油产率 Y_{tar} 、水产率 Y_{water} 、原煤总氯量 $W_{\text{Cl, coal}}$ 、产物总氯量 $W_{\text{Cl, product}}$ 进行计算, 公式如下:

$$Y_{\text{char}} = \frac{W_{\text{char}}}{W} \times 100\% . \quad (1)$$

$$Y_{\text{gas}} = \frac{\int_0^t \sum \frac{V \cdot \varphi_i \cdot M_i}{22.4 \varphi_{\text{N}_2}} dt}{W} \times 100\% . \quad (2)$$

$$Y_{\text{tar}} = \frac{W_{\text{tar}}}{W} \times 100\% . \quad (3)$$

$$Y_{\text{water}} = \frac{W_{\text{water}}}{W} \times 100\% . \quad (4)$$

$$W_{\text{Cl, coal}} = W \times C_{\text{coal}} . \quad (5)$$

$$W_{\text{Cl, product}} = V_{\text{UPW}}(C_{\text{UPW}} - C) + V_{\text{tar}}(C_{\text{tar}} - C_{\text{THF}}) + V_{\text{gas}}C_{\text{gas}} . \quad (6)$$

式中: W 为原煤的质量, g; W_{char} 为焦炭的质量, g; V 为气体流量, L/min; φ_i 为不凝气体的体积分数; M_i

为气体的摩尔质量, g/mol; i 指的是 H_2 、 CO 、 CH_4 和 C_2-C_3 ; W_{tar} 为焦油的质量, g; W_{water} 为热解水的质量, g; C_{coal} 为原煤的氯含量, mg/L; V_{UPW} 为吸收 HCl 的水溶液体积, L; C_{UPW} 为吸收 HCl 的水溶液的氯含量, mg/L; C 为超纯水的氯含量, mg/L; V_{tar} 为焦油溶液的体积, L; C_{tar} 为焦油溶液的氯含量, mg/L; C_{THF} 为四氢呋喃纯溶剂的氯含量, mg/L; V_{gas} 为气体的体积, L; C_{gas} 为气体的氯含量, mg/L。煤样以干燥基为基准进行计算。

1.3 表征方法

1.3.1 氯含量测定

利用微库仑综合分析仪(江苏江分电分析仪器有限公司, WK-2000)对煤样、焦油、水溶液及气体的氯含量进行测定, 120 mL/min 的 Ar 和 50 mL/min 的 O_2 作为载气, 450 mL/min 的 O_2 作为裂解氧将样品进行燃烧, 炉温设置为 2 段, 800 °C 气化, 1 000 °C 燃烧。

1.3.2 煤中有机氯和无机氯测试方法

利用等离子低温灰化仪(Diennner, ATTO)对煤样的氯形态进行考察, 仪器的温度设定为 50~60 °C。

1.3.3 热重分析

利用常压热重分析仪(NETZSCH STA 449F3, Germany)对煤样热失重行为进行考察, 80 mL/min 的 Ar 为保护气和吹扫气, 从室温以 10 °C/min 的升温速率加热至 1 000 °C。

1.3.4 拉曼光谱分析

煤样的化学结构采用拉曼光谱(Raman, Renishaw in Via)进行分析, 具体参数如下: 氩离子激发器提供的激光波长为 514.5 nm, 分辨率为 2 μm , 激光功率优化为 1 mW, 光谱检测范围为 800~1 800 cm^{-1} , 并且通过探测器来记录拉曼的移动信号。

1.3.5 XRD 分析

使用 X 射线衍射技术(XRD, Rigaku Mini Flex 600X)对低温灰进行分析。X 射线衍射仪的具体参数为管电压 40 kV, 管电流 15 mA, 扫描步长 0.02°, 扫速 5(°)/min, 扫描范围设定为 5°~80°。

1.3.6 XRF 分析

使用 X 射线荧光光谱仪(岛津 EDX-7000)对煤灰进行分析。X 射线荧光光谱仪为能量色散型, 样品无需额外处理, 可进行非破坏分析。

1.3.7 热解产物的分析

利用气相色谱仪(GC9790 II)对热解产生的 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2-C_3 等组分进行分析。使用全二维气相色谱-质谱联用仪(GC×GC-MS)测定热

解产物的化学成分。装置包括气相色谱仪(Agilent 7890B)、质谱仪检测器(Agilent 5977AMSD)和调制器(ZX-2 LN2)。分析过程中柱箱温度由 70 °C 升高到 300 °C, 升温速率为 3 °C/min, 调制器温度由 280 °C 升高到 300 °C, 升温速率为 15 °C/min, 进样量为 1 μL , 进样口温度为 300 °C, 分流比为 3:1, m/z 信号检测范围为 45~330 amu。

2 结果和讨论

2.1 不同煤种高温热解过程氯的释放特性

2.1.1 热解产物分布

煤热解过程中产物分布规律受煤质特性的影响, 如图 3 所示。煤主要由稠环芳香结构通过脂肪族桥键、含氧官能团和含硫基团等连接而成, 而焦炭主要由煤中的大分子骨架缩聚脱挥发分形成, 因此焦炭产率最高。由表 1 可知, 随着 C 含量的逐渐增加, 焦炭产率呈现逐渐增大的趋势(最大可达到 78.33%), 这主要是因为芳香碳结构是炼焦煤中的主要骨架结构。随着 H/C 比的逐渐增多, 焦油和水产率也呈现增加的趋势, 这主要是由于其能够提供充足的氢源来稳定煤裂解时产生的自由基碎片, 从而提高焦油产率。

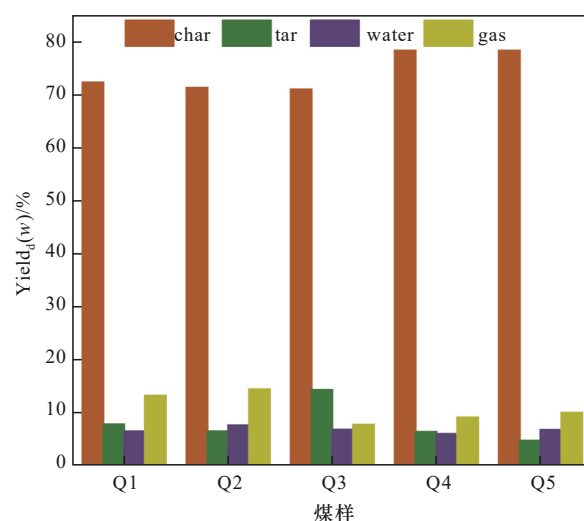


图3 不同炼焦煤热解产物分布规律

Fig.3 Distribution characteristics of pyrolysis products from different coking coals

图4为不同炼焦煤热解气体组分分布情况, 由于实验过程中 CO_2 被水溶液吸收, 所以几乎检测不到 CO_2 气体。 CO 、 CO_2 来自煤结构中 $C=O$ 结构的分解, CH_4 、 C_2-C_3 来自煤中的脂肪侧链的断裂, 而 H_2 主要来源于煤的缩聚反应产生。由图可知, Q1 煤气中各个组分产率均高于其他煤种的产量, 其中 H_2 产量为 343.21 L/kg, CH_4 产量为 67.74 L/kg, CO 产量

为 17.64 L/kg, C_2-C_3 产量为 20.49 L/kg。这主要是由于 Q1 中的 H 含量和挥发分含量相对较高(分别达到 6.1% 和 35.53%), 且 Q1 的 H/C 较高, 脂肪结构相对丰富, 热解时煤结构易发生分解、缩聚等反应。由于热解温度高达 1 000 °C, 各煤样经历充分缩聚反应, 因而煤气中 H_2 含量最高。

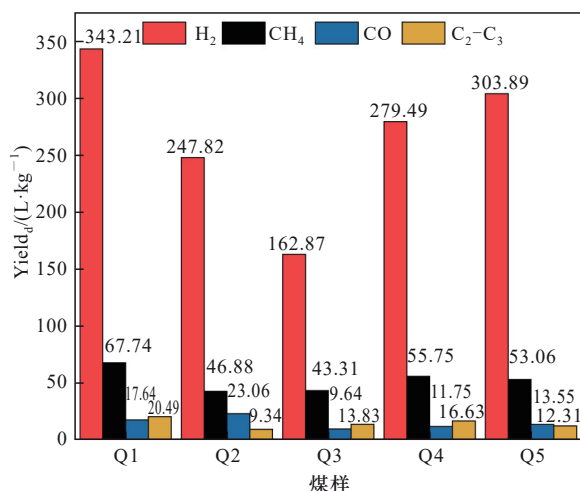


图 4 不同炼焦煤气组分分布规律

Fig.4 Distribution characteristics of gaseous components from pyrolysis of different coals

2.1.2 氯释放特性及分布特征

图 5 为各煤种热解后的氯释放率, 煤样经过 1 000 °C 后氯基本释放完全。不同煤种氯的释放比率有所不同, 例如 Q3 中氯的释放率最低, 为 85.01%, 而 Q4 和 Q5 中氯释放率分别达到 93.63% 和 93.77%, 这与煤中氯的赋存形式有关。

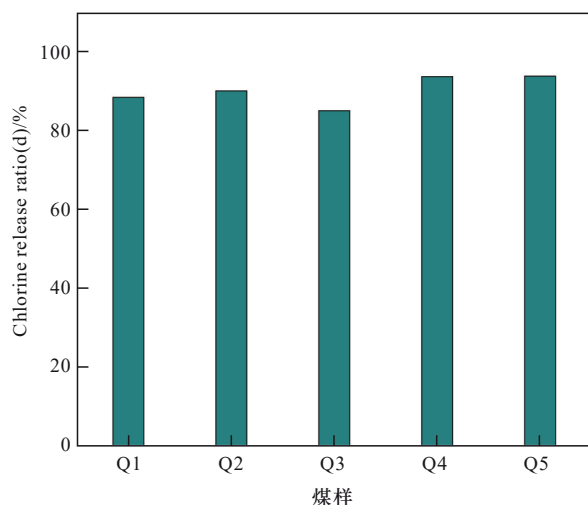


图 5 不同炼焦煤热解后氯的释放率

Fig.5 Chlorine release ratios for different coking coals after pyrolysis

不同特性的炼焦煤热解产物氯分布情况如图 6 所示。各炼焦煤热解前后的氯元素总量基本守恒。在 1 000 °C 经热解后少部分氯残留于焦炭中, 尤其

是 Q4 和 Q5 焦炭中氯仅 6.37% 和 6.23%, 此外, Q1、Q4、Q5 焦油中的氯占比分别达到 57.25%、60.91%、53.67%, Q2 和 Q3 焦油中的氯占比相对较少。Q3、Q4 和 Q5 热解后 HCl 中的氯占比高于 40%, Q1 仅为 30.94%。

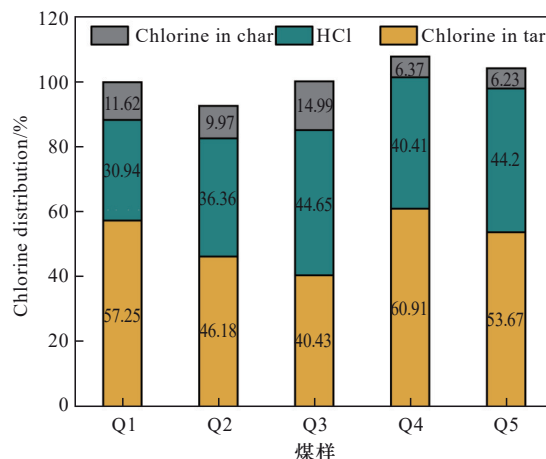


图 6 煤热解产物中氯的分布情况

Fig.6 Distributions of chlorine in coal pyrolysis products

2.2 煤结构及赋存氯形态分析

图 7 所示为不同炼焦煤的 TG 和 DTG 曲线。从图中可以看出, 从室温到 200 °C 主要为煤样中的水分脱除阶段, 中等变质烟煤中水分含量相对较低, TG 曲线表现为缓慢降低, 此阶段基本不发生化学反应。在 400~800 °C 温度区间内, 各个炼焦煤的失重率达到最大, Q1、Q2、Q3 均达到 20% 以上(分别为 22.92%、21.45%、24.58%), Q4、Q5 的失重率相对较低(分别为 10.38%、13.63%), 在该温度范围内主要发生煤的热分解反应, 煤中的大分子结构裂解, 形成焦油和煤气等, 赋存煤中的有机氯结构主要在这个温度段内解聚。煤中 C—Cl 键断裂后生成含氯自由基, 与氢自由基、烃类结合后形成了 HCl、有机氯化物。Q1、Q2、Q3 的失重峰在 480 °C 左右, Q4、Q5 失重峰在 510 °C 左右, 这是因为其煤化程度及化学组成上存在一定差异。800 °C 后主要以煤结构缩聚反应为主, 在此阶段可能存在部分无机氯化物的分解、升华或熔融, 如煤中部分含氯矿物会发生分解, 部分 NaCl、KCl 升华或熔融进而随气体释放。

通过对煤的拉曼光谱(图 8)特征振动峰的归属及参数进行分析, 获得了煤样的化学结构特征。G 峰($1\,580\,cm^{-1}$)对应于芳香族化合物和石墨 E_{2g}^2 振动, 而 D 峰($1\,300\,cm^{-1}$)主要由含有 6 个或更多融合苯环的芳环体系振动引起。 A_D/A_G (D 峰与 G 峰面积比)增加, 表明含有 6 个以上的大中型芳环体系

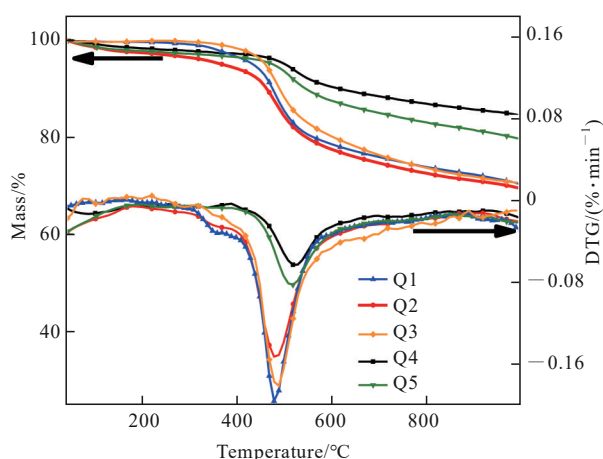


图7 煤的TG和DTG曲线

Fig.7 TG and DTG curves of coal samples

的占比在增加。在无定形碳区域, G_R (1540 cm^{-1})、 V_L (1465 cm^{-1})和 V_R (1380 cm^{-1})三个特征峰的出现,代表了具有3~5个融合苯环的小型芳环体系, $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 代表了煤中小芳环交联结构与扩展芳香缺陷的相对比例。此外, S峰代表煤中的芳香碳-烷基碳、芳香环中的C—H、氢化芳香族环C—C等 sp^2 、 sp^3 结构, S峰与G峰的峰面积比值(A_S/A_G)可作为煤大分子交联度的重要指标,其数值变化直接反映了芳香簇团间桥键连接的复杂程度^[25]。拟合参数结果如表2所示。

由表2可知, Q3、Q2、Q5、Q1、Q4的 A_D/A_G 值逐渐增大,在Q4达到最大值,表明煤中大于6个苯环的芳香结构增多,碳结构有序度增加。Q3的 A_D/A_G 最小,而 A_S/A_G 和 $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 为最大值,表明Q3中大于6个苯环芳香结构的相对含量比其他煤少,小芳环交联结构增加。随着 A_D/A_G 值的增加,煤中与芳环结构结合的氯含量也相对增加。在热解过程中,部分较大的芳环结构会生成更小的芳香分子,其与氯自由基结合后形成芳香氯富集于焦油中。

表3为煤中氯含量及赋存形态,所选炼焦煤中的氯大多数以有机氯为主,占比分别为89.5%、92.69%、96.59%、94.48%、97.07%。而煤经过1000℃热解后氯基本释放。这主要是因为煤中有机氯主要通过共价键或与碱性含氧基团配位与煤结构结合,在1000℃高温热解下,占主导地位的有机氯通过热裂解-氢化反应形成HCl或有机氯化物释放。图9为低温灰的XRD谱图,低温灰中以铝物质及二氧化硅为主,煤中矿物质以 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$ (埃洛石)为主,这与使用XRF对煤灰成分分析中Si、Al含量明显较高的结果相对应。对比不同煤样,各元素含量与氯的赋存形态及含量不存在明显关联性和必然联系。由于灰化后样品中氯含量较低,氯化物出峰不明显,仅观测到部分无机氯化物以 $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ 形式存在。

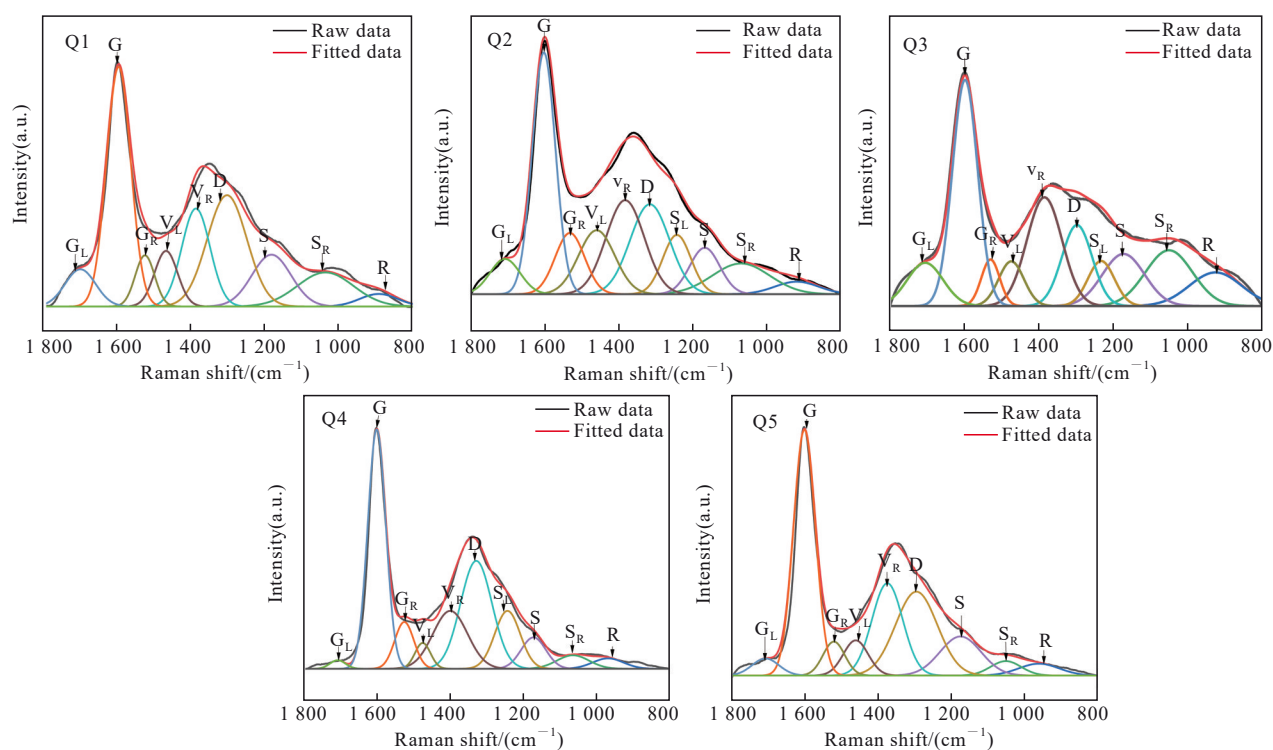


图8 煤的拉曼光谱图

Fig.8 Raman spectra of coal samples

表 2 煤的拉曼光谱结构参数

Table 2 Structural parameters of Raman spectra of coal samples

样品	A_D/A_G	A_S/A_G	$A_{(GR+VL+VR)}/A_D$
Q1	0.76	0.35	1.14
Q2	0.63	0.25	2.18
Q3	0.43	0.39	2.37
Q4	0.79	0.18	0.97
Q5	0.65	0.30	1.27

表 3 煤中氯含量及赋存形态

Table 3 Chlorine contents and existing forms in coal samples

样品	原煤氯含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	低温灰氯含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	低温灰产 率/%	无机氯/ %	有机氯/ %
Q1	734.01	480.08	15.99	10.46	89.50
Q2	964.97	491.55	14.35	7.31	92.69
Q3	646.5	212.89	10.35	3.41	96.59
Q4	541.52	272.55	10.98	5.52	94.48
Q5	576.48	189.77	8.91	2.93	97.07

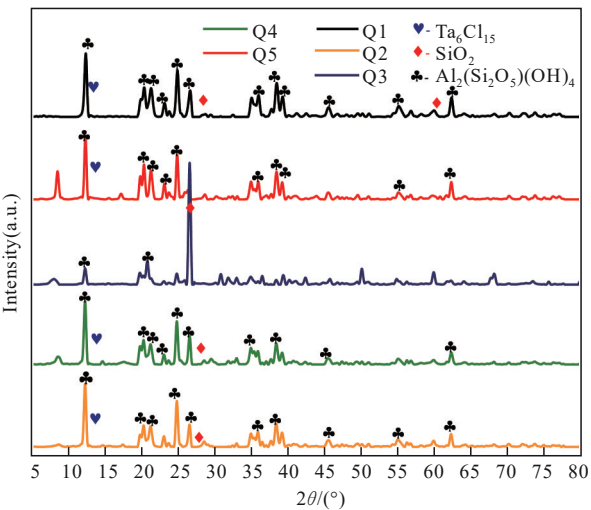


图 9 低温灰的 XRD 谱图

Fig.9 XRD patterns of low-temperature ashes

2.3 煤热解过程中氯的释放过程

煤中的无机氯多以可溶性氯盐及含氯矿物的形式存在,在低温灰化过程中残留在灰中。低温灰中氯含量越高,说明煤的无机氯含量越高,如图 10(a)。通过对比煤中有机氯含量与气体中 Cl 含量可知,煤中有机氯含量越高,热解后煤气中 HCl 越多。(图 10(b))煤中有机氯在热解时生成氯自由基,再与氢自由基结合形成了 HCl。随着煤中有机氯含量的增加,其氯释放百分比也呈增加趋势(图 10(c)),但 Q3 存在显著差异,Q3 中有机氯含量高、氯释放率却低,这可能与钙、镁含量高有关(图 11 所示)。Q3 煤灰中 Ca、Mg 等可捕获 HCl,最后形成相对稳定的无机氯化物从而残留于煤焦中。

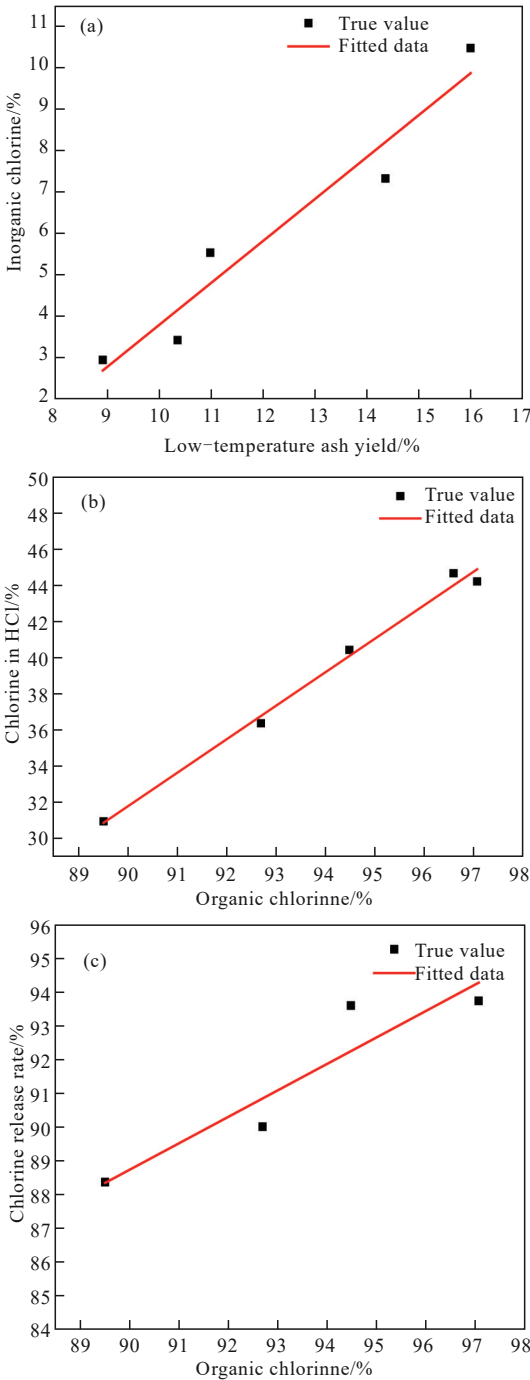


图 10 低温等离子灰产率与无机氯(a)、有机氯与 HCl 中的氯(b)、有机氯与氯释放率的关系(c)

Fig.10 Relationships between low-temperature ash yield and inorganic chlorine (a), inorganic chlorine and chlorine in HCl (b), organic chlorine and chlorine release(c)

2.4 二次反应的温度及停留时间对氯释放过程的影响

2.4.1 热解产物分布

本节通过改变挥发分反应段的温度和停留时间,分析了挥发分二次反应温度及停留时间对焦油中氯、HCl 中的氯分布的影响。

此部分实验中 Q2 煤热解温度为 1 000 ℃,挥发

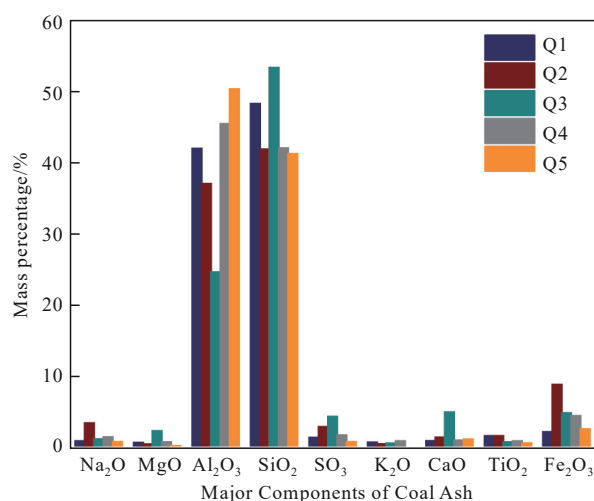


图11 煤样的灰成分分析

Fig.11 Coal ash composition analysis

分反应温度为750~850℃,分别以1 000-750、1 000-800、1 000-850表示。结果如图12所示,当停留时间不变时,相对于750℃,随着挥发分反应温度的增加,焦油中氯含量分别增加了47.93%、42.52%,HCl中的氯分别减少了32.28%、23.54%。这是由于高温下挥发分在逸出过程中会继续发生二次反应,已形成的含氯化合物继续分解转化,有机氯化物和HCl间存在交互迁移。挥发分二次反应过程可改变产物中氯的形态及分布,二次反应温度升高会使焦油中氯含量增加。

通过在炉后段加入0、10、20 cm的石英砂控制气体停留时间并分别以1 000-0、1 000-10、1 000-20表示),二次反应温度为800℃。从图12结果可知,二次反应时间对氯的分布影响并不明显。与1 000-0产物中氯含量相比,1 000-10和1 000-20HCl中氯分别减少了12.5%和1.51%,而焦油中的氯分别增加了8.08%和5.85%。

2.4.2 氯化物变化规律

二次反应温度对产物中氯的分布具有显著的影响。通过气相色谱-质谱联用仪对有机溶剂吸收氯化物的组成进行分析,结果如图13~15所示。

不同实验条件下有机氯化物中均以脂肪氯为主,如碳原子数为2的四氯乙烷C₂H₂Cl₄和氯乙酰氯C₂H₂Cl₂O等。分子量较高的有机氯化物含量相对较低,这说明在较高的温度下大分子结构裂解的更为彻底。二次反应温度为750和800℃时,氯化物中C₈H₁₄ClNO和C₇H₁₂ClNO₂含量较高,而二次反应温度达到850℃后,氯化物基本以C₂H₂Cl₂O为主,同时含氯化合物多以脂肪族形式存在,进一步证明

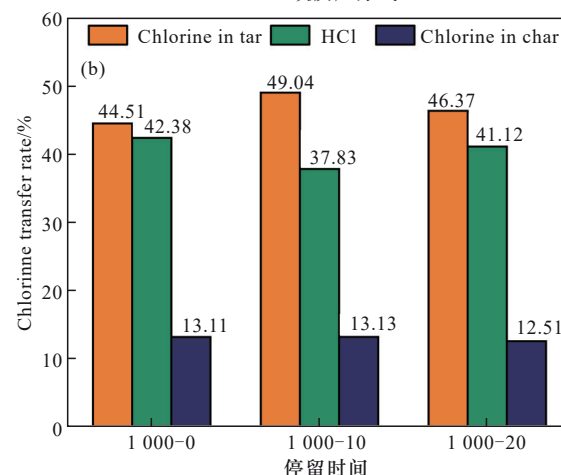
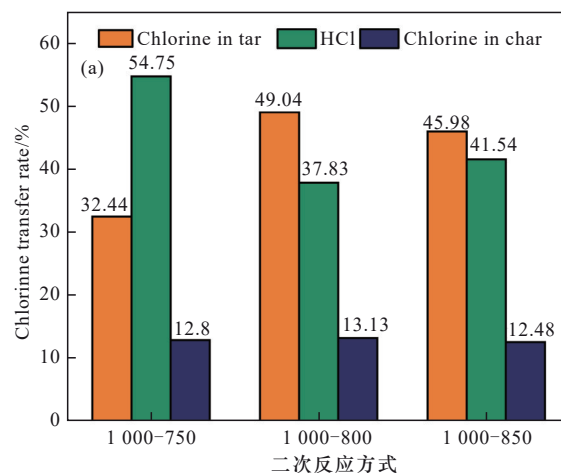


图12 不同二次反应温度(a)和停留时间(b)下产物中氯分布情况

Fig.12 Chlorine distribution in pyrolysis products at different secondary reaction temperatures (a) and residence times (b)

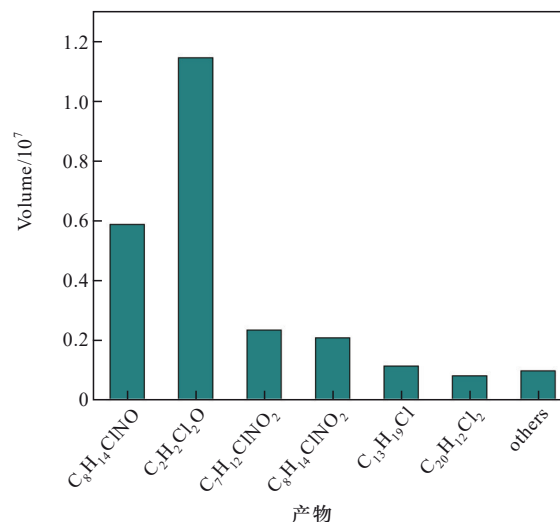


图13 1 000-750实验中产生的氯化物

Fig.13 Chlorides produced in 1 000-750 experiment

了高温下大分子物质裂解形成了氯自由基或小分子量含氯自由基碎片,在与富氢自由基等结合后形成了HCl和碳原子数较低的含氯物质。

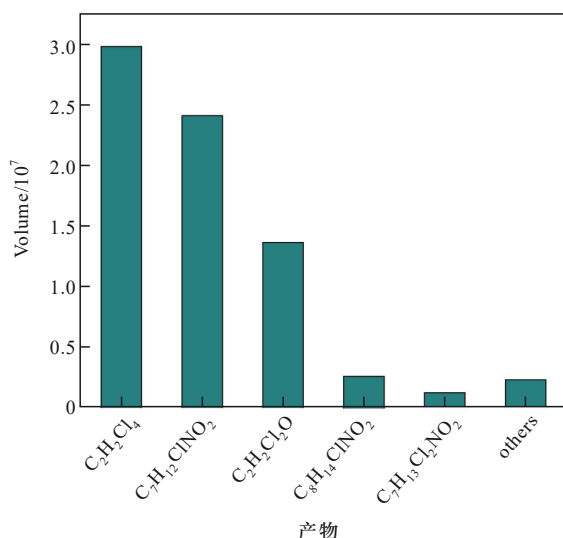


图 14 1 000-800 实验中产生的氯化物
Fig.14 Chlorides produced in 1 000-800 experiment

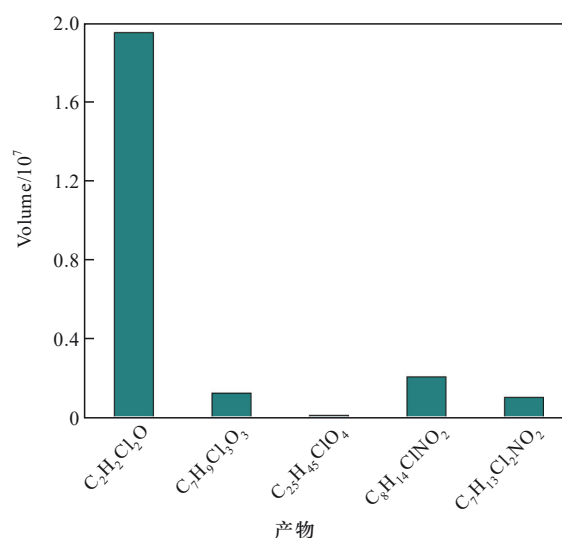


图 15 1 000-850 实验中产生的氯化物
Fig.15 Chlorides produced in 1 000-850 experiment

3 结语

本文考察了不同炼焦煤高温热解过程中氯的释放特性以及挥发分二次反应温度及停留时间对焦油中氯、HCl中氯分布的影响,得出以下结论:

1)煤热解过程中,以有机形式存在的氯更容易释放。在相同热解条件下,有机氯含量高的煤中氯释放更加充分,焦炭中残留的氯更少。

2)炼焦煤中氯以HCl、有机氯化物形式释放,但煤中钙、镁含量会对煤热解过程中氯的释放产生影响,钙、镁等金属可与HCl等反应形成相对稳定的无机氯化物,进而残留于焦炭中。

3)煤热解过程中挥发分停留时间会影响二次反应的进行进而改变热解产物中氯的分布,有机氯化物和HCl间存在交互转化过程。与停留时间相比,挥发分二次反应温度的影响更显著。

参考文献:

- [1] 李祖猛.关于粗苯氯离子含量高的原因探究[J].山东化工,2019,48(9):158-162.
LI Z M.Study on the reasons for high content of crude benzene chloride ions[J].Shandong Chemical Industry,2019,48(9):158-162.
- [2] 黄保玺,撒玉虎,赵洪升,等.粗苯生产过程中氯含量偏高的原因及控制措施[J].化工管理,2022(22):152-155.
HUANG B X,SA Y H,ZHAO H S,et al.Causes and control measures of high chlorine content in crude benzene production[J].Chemical Enterprise Management,2022(22):152-155.
- [3] WANG Z A,HUANG P,XIE Y H,et al.Performance of elemental mercury removal by activated char prepared from high-chlorine Turpan-Hami coal[J].Fuel,2022,307:121817.
- [4] 李良钰,谭厚章,王学斌,等.高氯煤的研究进展和应用技术现状[J].中国电机工程学报,2022,42(11):4062-4072.
LI L Y,TAN H Z,WANG X B,et al.Research progress and applied technical status of high chlorine coal utilization[J].Proceedings of the CSEE,2022,42(11):4062-4072.
- [5] 卢睿,范润汉,闫伦靖,等.煤热解过程中氯的迁移转化与调控研究进展[J/OL].化工进展,(2025-10-24)[2026-03-26].
LU R,FAN R H,YAN L J,et al.Research progress on the migration,transformation and regulation of chlorine during coal pyrolysis[J/OL].Chemical Industry and Engineering Progress,(2025-10-24)[2026-03-26].
- [6] 李震,刘泽常,赵莹,等.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 Z,LIU Z C,ZHAO Y,et al.Study on the release characteristics of chlorine during coal pyrolysis and the establishment of a chlorine adsorption model in coal[J].Clean Coal Technology,2005,11(4):51-55.
- [7] MA D Y,LI R,WANG X B,et al.Chlorine evolution and char characteristics during pyrolysis upgrading of Xinjiang high chlorine coal[J].Fuel,2025,379:133120.
- [8] 宁坚,靳虎,王泽安,等.煤中氯的赋存与释放特性研究进展[J].煤炭学报,2019,44(9):2886-2897.
NING J,JIN H,WANG Z A,et al.Research advances on the occurrence and release characteristics of chlorine in coal[J].Journal of China Coal Society,2019,44(9):2886-2897.

- [9] 赵宁,刘东,郭中山,等.低阶烟煤热解过程中氯的迁移释放特性研究[J].燃料化学学报,2019,47(9):1032-1041.
ZHAO N, LIU D, GUO Z S, et al. Investigation on transferring and release characteristics of chlorine during pyrolysis of low rank coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(9): 1032-1041.
- [10] 张婷婷,白宗庆,侯冉冉,等.煤与废塑料共热解特性研究进展[J].化工进展,2021,40(5):2461-2470.
ZHANG T T, BAI Z Q, HOU R R, et al. Research progress on co-pyrolysis characteristics of coal and waste plastics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(5): 2461-2470.
- [11] 赵波,魏宁,张刚,等.陕西煤中氯的含量分布情况及赋存探究[J].煤炭加工与综合利用,2025(8):85-88.
ZHAO B, WEI N, ZHANG G, et al. Exploration on the distribution and occurrence of chlorine content in Shaanxi coal[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2025(8): 85-88.
- [12] GUO S Q, YANG J L, LIU Z Y. The fate of fluorine and chlorine during thermal treatment of coals[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(24): 7886-7889.
- [13] LI W, LU H L, LI B Q, et al. The volatilization behavior of chlorine in coal during its pyrolysis and CO₂-gasification in a fluidized bed reactor[J]. Fuel, 2005, 84(14): 1874-1878.
- [14] 王智化,李谦,刘敬,等.准东煤中碱金属的赋存形态及其在热解过程中的迁移规律[J].中国电机工程学报,2014,34(S1):130-135.
WANG Z H, LI Q, LIU J, et al. Occurrence of alkali metals in Zhundong coal and its migration during pyrolysis process[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(S1): 130-135.
- [15] 宁坚,徐顺塔,靳虎,等.高氯煤燃烧过程中氯的释放及迁移特性[J].燃烧科学与技术,2020,26(4):340-347.
NING J, XU S T, JIN H, et al. Chlorine release and migration characteristics during combustion of high chlorine coal[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2020, 26(4): 340-347.
- [16] 宁坚.新疆高氯煤中氯的赋存释放及富氯焦的脱汞性能研究[D].武汉:华中科技大学,2020.
- [17] 黄璞,宁坚,靳虎,等.不同反应气氛下高氯煤中氯的热迁移及释放特性研究[J].热力发电,2021,50(7):55-62.
HUANG P, NING J, JIN H, et al. Thermal migration and release characteristics of chlorine in high-chlorine coal in different reaction atmospheres[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(7): 55-62.
- [18] QI X B, SONG G L, YANG S B, et al. Migration and transformation of sodium and chlorine in high-sodium high-chlorine Xinjiang lignite during circulating fluidized bed combustion[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(3): 673-681.
- [19] TSUBOUCHI N, MOCHIZUKI Y, WANG Y, et al. Fate of the chlorine in coal in the heating process[J]. Tetsu-to-Hagane, 2018, 103(8): 443-450.
- [20] TSUBOUCHI N, SAITO T, OHTAKA N, et al. Chlorine release during fixed-bed gasification of coal chars with carbon dioxide[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(9): 5076-5082.
- [21] 余琛.煤中汞、氯、氟释放和形态转化规律的研究[D].武汉:华中科技大学,2009.
- [22] TIAN Z H, ZHANG B, WANG Q H, et al. Evaluation of the influence of different conditions on the Na/Cl release and characteristics of high-alkali coal pyrolysis products by orthogonal and single-factor experiments[J]. Fuel, 2025, 391: 134602.
- [23] LIU X S, WANG R, HUANG T F, et al. Insights into the HCl formation and volatilization mechanism from organochlorine in coal: A DFT study[J]. Fuel, 2023, 338: 127271.
- [24] 高飞.高钠高氯煤热解过程中钠和氯迁移转化及半焦结渣特性研究[D].杭州:浙江大学,2024.
- [25] 赵博,杨永忠,刘丽婷,等.拉曼光谱技术在煤分析中的应用进展[J].洁净煤技术,2015,21(3):79-82.
ZHAO B, YANG Y Z, LIU L T, et al. Application of Raman spectroscopy in coal properties analysis[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 79-82.

(编辑:杨 鹏)