

富锆褐煤干馏过程中锆的配分行为研究

荣令坤¹, 崔保禄¹, 曹钊¹, 王建忠¹, 孙佳磊², 孙海章¹, 李文秀¹, 肖京昊¹

1. 内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院, 内蒙古 包头 014000;
2. 中煤科工集团沈阳研究院有限公司, 辽宁 抚顺 110172

中图分类号: TD849; TD983; TF046.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0008-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.002

摘要 为了研究不同干馏条件下富锆褐煤干馏产物分布及锆在各产物中的配分, 采用逐级化学提取法和 SEM-EDX 首先测定了褐煤中锆的赋存形态, 又采用钢甑反应器进行了不同热解终温(450~850 ℃)和保温时间(30 min 和 300 min)下的褐煤干馏试验。结果表明: 褐煤中锆主要以腐殖质结合态存在(占比 93.64%)。影响锆挥发的主要因素是干馏温度, 高温(> 650 ℃)下锆挥发率受保温时间影响较小。绝大部分(>95%)锆迁移到煤气中, 焦油和热解水中锆回收率极低, 褐煤中的锆可进一步从煤气中分离获取。从锆挥发率并兼顾焦油产率的角度考虑, 较好的干馏条件为终温 650 ℃、保温 30 min, 此时锆挥发率为 98.29%, 焦油产率为 5.13%。另外, 还采用 TG-MS 研究了干馏煤气主要组分的释放行为, 初步探讨了煤气还原性组分与锆挥发率的关系。结果表明: 干馏煤气的还原性组分(CO、H₂ 和 H₂S)体积浓度与锆挥发率存在明显的正相关性, 煤气还原性越强, 锆挥发率越高, 但高温(850 ℃)下可能发生还原反应, 造成锆挥发率的降低。

关键词 褐煤; 锆; 干馏; 焦油; 煤气; 腐殖质; 赋存状态

引言

锆是一种高价值稀散金属, 是航空航天、红外光学、光纤通信、太阳能电池、化学催化剂和生物医学等军用及民用领域的关键基础材料, 2015 年起被我国作为战略金属进行收储^[1]。工业上锆主要是从富锆褐煤燃烧后的烟尘、煤灰中提取的, 其次来源于铅锌等矿物冶炼的副产品, 也有一部分来自锆加工废料^[2]。我国锆资源量居世界首位, 拥有世界三大煤型锆矿中的两个, 其中位于云南临沧的褐煤锆矿经 40 年开采已近枯竭, 另一煤型锆矿内蒙古乌兰图嘎已探明锆储量 3 332.45 t, 约占世界储量的 30%, 锆品位已从 400 g/t 下降到不足 200 g/t, 高于褐煤锆的最低工业品位(30~50 g/t)^[3]。因此, 如何高效回收褐煤中的锆资源, 使此类煤型锆矿实现多价值组分综合利用是一项重要的研究课题。

目前, 工业上褐煤提锆基本是采用燃烧法, 即燃烧褐煤使锆挥发进入烟尘, 再用湿法处理烟尘富集回收锆, 锆的回收率约 60%, 燃烧产生的热量用来发电。由于褐煤发热量比较低, 存在未充分利用褐煤的问题^[4]。其他方法如水冶法、生物法和萃取法等也不能

实现煤型锆矿的多价值组分综合利用^[5]。相比之下, 褐煤干馏法提锆工艺更具优势^[6], 它是将褐煤热解, 煤中锆先挥发到焦油、煤气中, 再经适当工艺分离回收, 热解半焦既是优质无烟燃料, 也是优质的铁合金用焦、气化原料和吸附材料, 锆回收后的焦油经加氢可生产柴油、汽油和喷气燃料, 或从中提取轻质芳烃、低级酚、低级萘等高值化学品, 煤气可作燃料或合成气原料。可见, 干馏法可在回收锆的同时实现褐煤的高值化利用, 增加企业效益。

目前褐煤干馏法提锆研究集中在国内, 相关研究尚处于初级阶段。冯林永、张家敏等^[7-8]对滇西褐煤干馏提锆的研究表明, 600 ℃时锆只能挥发 21.5%, 800 ℃和 1 000 ℃时锆的挥发率分别可达 76.64% 和 86.13%。他们认为褐煤高温热解释放出 CO 和 H₂ 使 GeO₂ 还原成易挥发的 GeO 是锆挥发率提高的原因。张志昊等^[9]也认为, 高温和还原气氛对锆的挥发有促进作用, 但有人^[4]指出, 高温下的强还原气氛会使锆氧化物还原为锆单质留存在半焦中从而降低锆的挥发率。现有研究给出的数据和结论很少, 还有很多问题没有答案, 如锆在干馏煤气、焦油和热解水中是如何配分的? 干馏煤气各组分的逸出有什么规律? 影响锆挥

收稿日期: 2022-05-30

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(2018LH05029; 2020MS05070)

作者简介: 荣令坤(1983-), 男, 河北保定人, 博士, 副教授, 主要从事煤炭清洁转化与综合利用研究, E-mail: rllk090508@163.com。

发的关键煤气组分有哪些?它们的影响机制是什么等等。要回答这些问题还需要做大量系统深入的工作。本文仅聚焦于研究不同干馏条件下褐煤热解产物分布及锆在各产物中的回收率,并就干馏煤气对锆释放的影响做初步的探讨,以为褐煤干馏法提锆技术研究提供一些有益参考。

1 试验

1.1 试验原料

试验用煤样采自内蒙古乌兰图嘎褐煤矿。煤样先经破碎筛分,保证粒度 1 mm 以下,然后经空气干燥、缩分后,统一装袋密封(每袋 100 g)并放入玻璃干燥皿中备用。煤样的工业分析和有机元素分析采用国标(GB/T 30732—2014 和 GB/T 31391—2015)进行测定,煤样锆含量是先经湿法消解后再采用 ICP-MS 进行测定,结果见表 1。

表 2 逐级化学提取步骤

Table 2 Sequential chemical extraction procedure

步骤	提取方法	赋存形态
1	将 0.50 g 样品加入 20 mL 0.1 mol/L CH_3COONa 溶液,室温下振荡 5 h, 4 200 r/min 转速离心 30 min, 取上清液; 10 mL 去离子水冲洗沉淀, 振荡 15 min, 两次洗涤清液混合	水溶态及可交换态
2	残渣用 0.04 mol/L $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl} + 25\% \text{CH}_3\text{COOH}$ (V/V) 溶液提取, 室温下振荡 5 h, 4 200 r/min 转速离心 30 min, 取上清液; 10 mL 去离子水冲洗沉淀, 振荡 15 min, 两次洗涤清液混合	碳酸盐及铁锰氧化物结合态
3	残渣用 1% $\text{NaOH} + 0.1 \text{mol/L Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取, 80 °C 下恒温振荡 2 h, 离心提取同前。提取液蒸干后灰化处理, 再将灰用 $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$ 混酸消解	腐植质结合态
4	残渣用 30% H_2O_2 提取, 85 °C 下恒温振荡 5 h, 离心提取步骤同前。提取液蒸干后灰化处理, 再将灰用 $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$ 混酸消解	其他有机结合态
5	残渣转移至聚四氟乙烯坩埚中, 用 $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$ 混酸湿法消解	残渣态

液中溶解性不同,将原煤中的锆溶于指定溶液中,再分别测定各溶液的锆含量,从而定量确定煤中锆的不同赋存形态。其具体做法见表 2。

另外,本试验也采用 SEM-EDX 来获取褐煤中 Si、Al、O、Fe、Na、Ge 等元素在煤表面的分布信息,在借助相关文献研究结论的基础上来推断煤中含锆物质的存在形态^[12]。测试采用 Gemini300 热场发射扫描电镜,能谱采用牛津 X-MAX,载物台为钉型台,工作距离 8.5 mm,光圈 60 mm,大电流模式,在 20 kV 电压下进行 EDX 能谱分析。

1.3 干馏试验

干馏是在隔绝空气的环境下加热煤炭,使其发生一系列的物理变化和化学反应,产物主要为焦/半焦、煤气、热解水和焦油。煤中锆在一定干馏温度下会伴随焦油、煤气的逸出而挥发,但其以什么形式挥发尚未完全明确,一般认为它主要以易挥发的 GeO 形式释放到焦油、煤气或热解水中^[7-9]。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal sample

工业分析/%						元素分析/%				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}^*	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}^*	N_{ad}	S_{ad}	$\text{Ge}_{\text{ad}}^{\#}$	
15.99	9.7	32.27	42.04	72.18	5.31	19.33	1.00	2.18	91.3	

注: M_{ad} 、 A_{ad} 、 V_{ad} 和 FC_{ad} 分别是指空气干燥基准下煤的水分、灰分、挥发分和固定碳含量。ad: 空气干燥基; * 由差减法得到; # 单位为 g/t。

由表 1 可知,褐煤样中锆含量为 91.3 g/t, 远远超过中国煤中锆的平均含量(2.78 g/t), 也超过了其最低工业品位,属于富锆褐煤,在现有技术条件下,完全具有经济回收价值。

1.2 褐煤中锆赋存形态的测定

锆的赋存形态对它在煤干馏过程中的挥发释放行为有重要影响,因此有必要首先明确锆的赋存形态。当前人们普遍采用逐级化学提取法来定量褐煤中锆的赋存形态^[10-11],它是利用不同赋存形态的锆在不同溶

煤样干馏试验在如图 1 所示的钢甑干馏反应器(由铝甑干馏试验炉改造而来)中进行,此反应器干馏终温可达 950 °C,且方便收集煤气、焦油和半焦,升温速率和保温时间由温控器控制,每次干馏煤样 20 g,焦油及热解水采用冰水混合物及时冷却,煤气由于产量很小直接窗外排空。

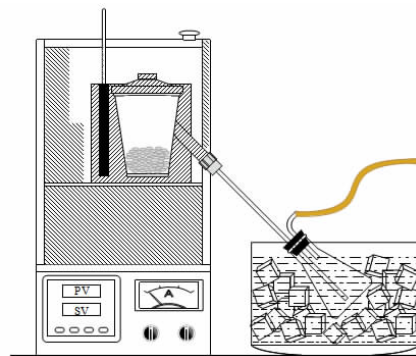


图 1 干馏试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for coal retorting

试验设置干馏终温分别为 450 °C、550 °C、650 °C、750 °C 和 850 °C,考虑到保温时间主要反映锗挥发动力学特征,保温时间越长锗挥发越彻底^[6-8],本探索性试验的保温时间设置了较大时间差,分别为 30 min 和 300 min。干馏试验前先按照 GB/T 480—2010 对钢甑及管路进行气密性检查,符合要求后开始加热钢甑,使其由室温升至指定终温,升温速率 5 °C/min,然后保温到指定时间后停止加热,钢甑自然冷却后,取出半焦称重后密封保存以备后续 ICP-MS 锗含量检测使用,焦油水混合物称重后直接进行油水分离并计算各自产率,然后分别用 ICP-MS 检测各自锗含量,煤气的产率及锗回收率由差减法算得。

1.4 干馏焦油和热解水的分离

由于钢甑干馏的煤样量很少(仅 20 g),热解水产量不多,所以焦油-水的分离完全可按照 GB/T 480—2010 中干馏总水分测定的方法进行:在盛有焦油水混合物的锥形瓶内加入 50 mL 的二甲苯,使两者充分混合后加入少量沸石。按照国标安装好水分测定装置。冷凝管上部用棉花堵住。接通冷凝水,打开可控电炉加热锥形瓶,控制加热温度,使冷凝后液滴下落速度为每秒三滴左右,当水分测定管中水分透明且不增加时,停止蒸馏。读取水分对应刻度,此时水的容积(mL)即为水的质量(g),可用小容量针管吸取部分干馏水进行锗含量测定。

1.5 锗含量的测定

试验选用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent ICP MS 7800)对原煤样、干馏半焦、热解水和焦油的锗含量进行测定,干馏煤气中锗含量由差减法算得。由于 ICP-MS 只能液体进样,原煤样和半焦需先微波湿法消解(50 mg 样品中加入 5 mL 65% HNO₃ 和 2 mL 40% HF,采用 MARS6 型微波消解仪(CEM 公司,美国)进行消解后,再用 ICP-MS 测定锗含量;由于 ICP-MS 对样品中有机物含量也有严格要求,煤焦油也需先采用微波湿法消解(1 mL 样品中加入 2 mL 王水)再进行测定;热解水中锗含量直接进行 ICP-MS 测定。

1.6 干馏煤气成分测定

本次试验干馏煤气组分的测定采用热重-质谱联用仪(TG-MS),它是由德国耐驰的 STA 449 F5 热重仪联用一台 MS 403C 四极杆质谱组成,为了避免气相冷凝,热重仪出口及其后面的连接管需加热保温在 220 °C。15 mg 煤样放在氧化铝坩埚内,热重仪以 10 °C/min 的速率从室温升至 900 °C,使用氦气作为载气,将热解产物输送至质谱检测器,气体流量为 300 mL/min,大流量载气有利于样品气体全部送入 MS 检测室,检测质荷比范围为 M/Z:1~400,MS 信号采集为 1 s。

2 结果与讨论

2.1 褐煤中锗的赋存形态

褐煤中锗的赋存形态测定结果见表 3 和图 2。由表 3 可知:煤中锗主要呈腐殖质结合态形式存在,占比 93.64%,其他有机物结合态占 1.95%,残渣态占比 3.61%,其余形态占比很小(不足 1%)。由此说明锗主要与煤的有机质(尤其是腐殖质)亲和,这跟大多数学者的研究结果相符,他们认为锗主要与煤腐殖酸中的酚羟基、羧基、羟基形成有机配位键,整体以腐殖酸锗螯合物的形式存在^[13-15]。

表 3 煤中锗的形态分布

Table 3 Speciation distribution of germanium in coal

赋存形态	水溶及离子交换态	碳酸盐及铁锰氧化物结合态	腐殖质结合态	其他有机物结合态	残渣态
占比/%	0.19	0.61	93.64	1.95	3.61

如图 2 所示,Ge 与 O、Na、Ga 元素分布存在较为明显的重叠,这表明 Ge 与这些元素存在较为紧密的关系,根据前人有关煤中腐殖酸及其性质的研究结论^[16-17],推测煤中 Ga、Na、Ge 可能与腐殖酸中含氧活性官能团以离子交换或配合物的形式关联在一起,Ge 与 Ga、Na 存在竞争关系,这从另一个角度说明锗主要与煤中有机质,尤其是与腐殖质亲和力强。煤炭干馏过程中有机物(尤其是腐殖质)结合态的锗较其他形态的锗更容易分解释放。

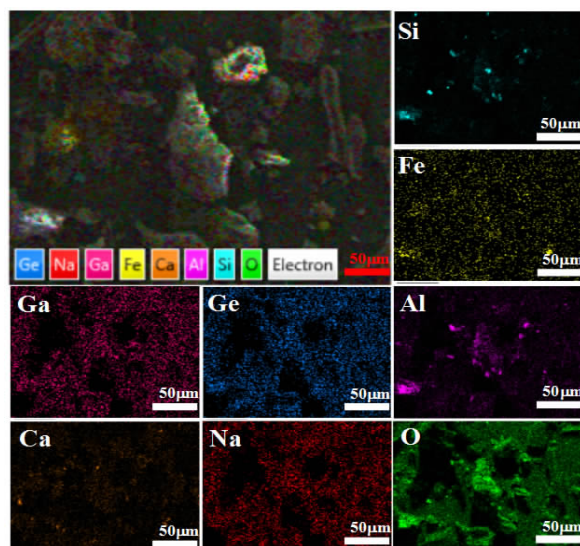


图 2 煤样的 SEM-EDX 图

Fig. 2 SEM-EDX diagram of coal sample

2.2 不同条件下干馏产物分布

不同干馏温度和保温时间下褐煤干馏产物(包括

半焦、煤气、焦油和热解水,其中热解水为包括空干基水分在内的热解总水分)的产率分布情况如图 3 所示。可以看出:相同保温时间下,随着干馏温度升高,半焦产率明显下降,煤气产率呈上升趋势,热解水产率逐渐增大,焦油产率变化存在拐点,在 650 °C 附近出现产率峰值。相同干馏温度下,随保温时间的延长,半焦产率

降低,煤气产率增大,热解水产率增多,焦油产率在中温区(550 °C 和 650 °C)变化不大,但在 450 °C 表现为明显的上升,750 °C 和 850 °C 则表现为下降。如褐煤干馏以获取高附加值焦油为目的,可考虑干馏温度在 650 °C,保温时间 30 min,此情况下焦油产率为 5.13%,半焦产率 54.55%,煤气产率 16.53%。

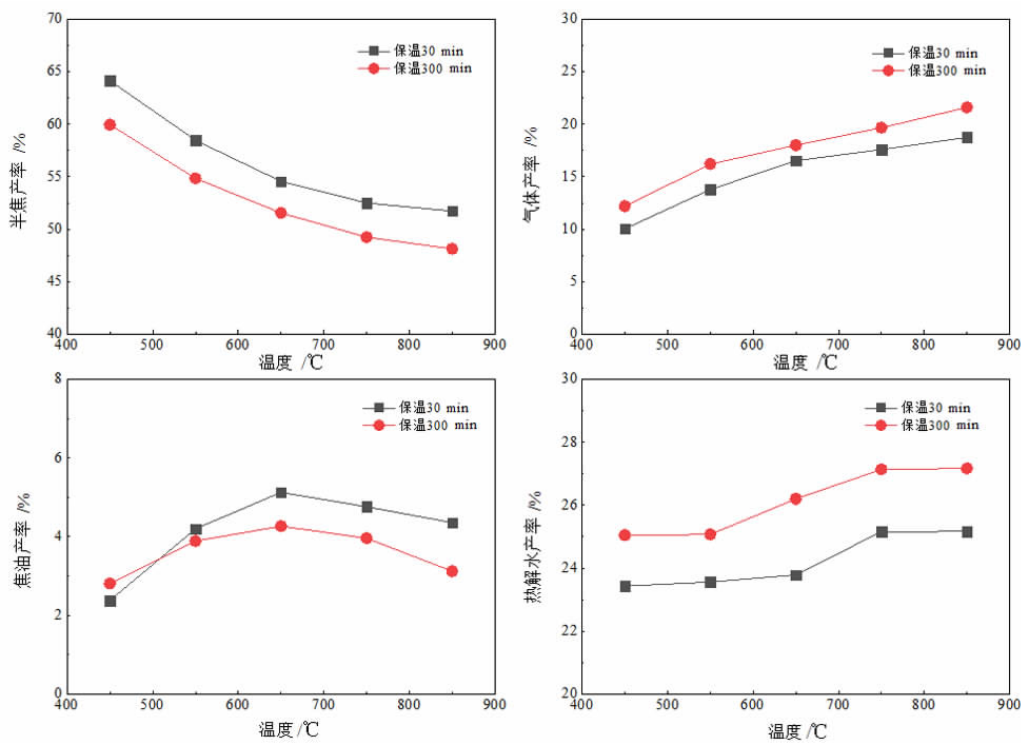


图 3 不同条件下的干馏产物分布
Fig. 3 Distribution of retorting products under different conditions

2.3 不同条件下锗在干馏产物中的配分

图 4 所示为不同干馏温度和保温时间下锗的挥发率,由图可知:450 °C 时,只有少量锗挥发,即使保温 300 min 锗的挥发率也仅为 21.84%;绝大多数(近 95%)的锗可在 550 °C 左右挥发,挥发速度较慢,在此

温度下,锗的挥发率由保温 30 min 的 31.18% 慢速上升为保温 300 min 的 94.86%;中温(650 °C 和 750 °C)下短时间(30 min)内锗挥发率就可达 98% 以上,保温时间对锗的挥发影响不大,终温 750 °C、保温 300 min 时锗达到最大挥发率 98.55%;另外,850 °C 时锗的挥发率却出现较大幅度的下降(降到 87.64% 以下),且保温时间越长,降幅越大。如从锗挥发率和焦油产率最大化角度考虑,较好的干馏条件为干馏终温 650 °C、保温时间 30 min,此时锗挥发率为 98.29%,焦油产率为 5.13%。

表 4 所示为不同干馏条件下锗分别在焦油、热解水和煤气中的回收率,由表可知:煤中锗主要分配到煤气中,在焦油和热解水中的收率很少(总体不足 5%),这有利于锗的回收及对焦油的综合利用,后续只回收煤气中的锗即可。考虑锗回收率并兼顾焦油产率,在干馏终温 650 °C、保温时间 30 min 的情况下,煤气中锗如能完全回收,则锗的回收率为 95.12%,焦油产率为 5.13%。

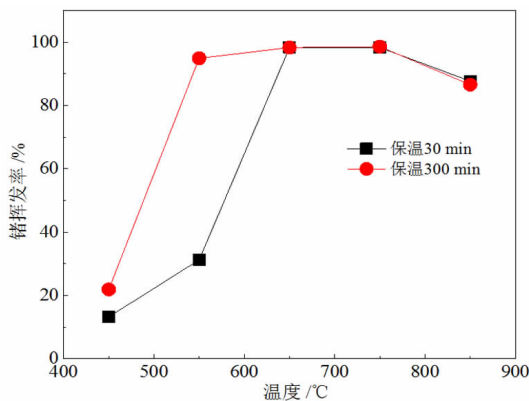


图 4 不同干馏条件下锗的挥发率
Fig. 4 Volatilization rate of germanium under different retorting conditions

表 4 不同干馏条件下各挥发相中锆的回收率

Table 4 Ge recovery rates of each volatile phase under different retorting conditions

终温/℃	保温时间 30 min			保温时间 300 min		
	焦油	热解水	煤气	焦油	热解水	煤气
450	4.96%	0.04%	8.20%	4.65%	0.10%	17.08%
550	4.91%	0.06%	26.20%	3.70%	0.07%	91.09%
650	3.03%	0.14%	95.12%	1.37%	0.12%	96.86%
750	1.79%	0.06%	96.42%	2.36%	0.04%	96.16%
850	2.19%	0.20%	85.25%	3.07%	0.21%	83.24%

2.4 干馏煤气组分对锆挥发的影响

褐煤热解时,煤气和焦油会从煤基体中挥发出来,构成煤中含锆物质参与化学反应的环境氛围,因此挥发相对锆的迁移释放可能存在影响。考虑到焦油的活性不如煤气,其质量产率常不及煤气的 1/5(见图 3),加之焦油组分的相对分子质量远大于煤气组分的,按物质的量计的煤气产量又远大于焦油产量,所以本试验只研究热解过程中煤气对锆释放的影响。

不同于焦油,煤气的成分比较简单,主要为 CO_2 、

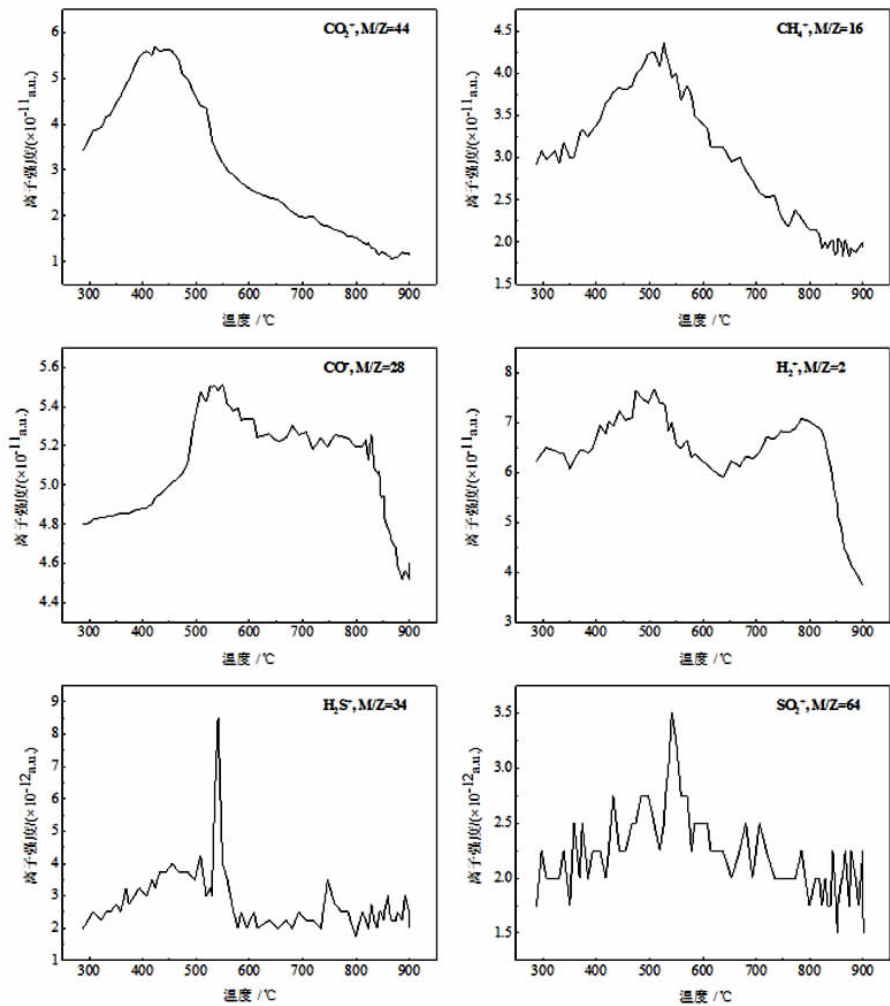


图 5 干馏煤气主组分和两种含硫气体的逸出曲线

Fig. 5 Escape curves of main components of pyrolysis gas and two sulfur-containing gases

CO 、 H_2 和 CH_4 ,其他成分如乙烷、丙烷和 H_2S 等含量很少^[18-19]。图 5 给出了煤样干馏煤气主要组分及两种含硫气体(H_2S 和 SO_2)的释放曲线,由于 300 °C 前煤样主要是干燥脱水,煤气组分释放曲线未考虑 300 °C 前的部分。由图可知: CO_2 在 390 ~ 450 °C 间出现峰值,出峰温度较低; CH_4 在 500 °C 左右出峰; CO 在 500 °C 左右出现主峰,在 750 °C 左右出现肩峰; H_2 则在 500

°C 和 800 °C 左右出现两个峰;含硫气体的峰值出现在 530 ~ 540 °C 之间,但它们的离子强度较低,与煤气主组分差一个数量级。

一些学者^[7-9]研究表明,还原气氛对锆的挥发存在显著影响,他们认为褐煤高温干馏释放出 CO 和 H_2 使 GeO_2 还原成易挥发的 GeO 是锆挥发率提高的关键。Shpirt 等^[20]用计算机模拟研究了含锆褐煤气化时

锗物质形态的转化历程,结果表明,GeS也是一种易挥发含锗物质,它在还原性气氛中也易挥发。为此,本文引入一个参数 r ,用它来表示一定温度下干馏煤气中还原性气体的浓度,其可按式(1)计算:

$$r = \frac{I_{\text{CO}} + I_{\text{H}_2} + I_{\text{H}_2\text{S}}}{I_{\text{CO}} + I_{\text{CO}_2} + I_{\text{CH}_4} + I_{\text{H}_2} + I_{\text{H}_2\text{S}} + I_{\text{SO}_2}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_j 分别为一定温度下 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2 、 H_2S 和 SO_2 的离子强度。

图6所示为不同干馏温度下煤气中还原性组分的体积浓度,由图可知:干馏煤气的还原性随着温度的升高基本呈上升趋势,只是在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 略微降低。这与图4中锗的挥发率曲线变化趋势有些类似,这在一定程度上说明煤气中的还原性成分对锗的释放存在促进作用,但温度和保温时间对锗的挥发也存在重要影响,如 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时 r 值相差不大(3.61%),但是锗的挥发率却相差较大(保温30 min时差距为64.23百分点); $650\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时 r 值相差6.84百分点,但锗的挥发率却非常接近; $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下,不同保温时间锗的挥发率也存在很大差距(63.68百分点)。 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下,锗的挥发率下降,很可能是GeO或GeS被还原成锗单质而沉积在半焦的表面所造成的。

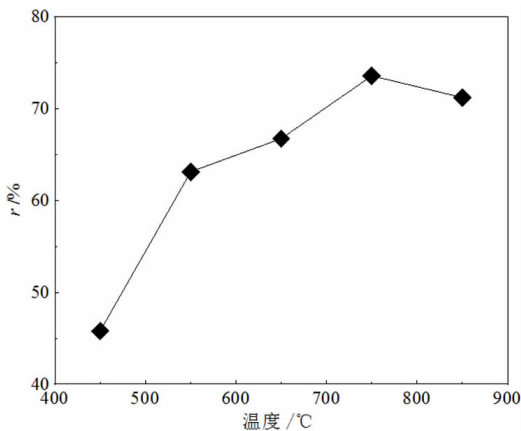


图6 不同干馏温度下煤气还原性组分的体积浓度

Fig. 6 Volume concentration of reducing components of retorting gas at different temperatures

3 结论

(1)煤中锗主要呈腐殖质结合态形式存在,其与煤中O、Na、Ga的关系较为密切。

(2)干馏法能有效挥发褐煤中的锗,其挥发率主要受干馏温度影响,在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,保温时间对锗的挥发影响较小。干馏煤气中还原性组分对锗的挥发释放存在明显的促进作用,但高温下干馏煤气的强还原性可能使锗氧化物还原为锗单质,从而降低锗的挥发率。

(3)干馏过程中锗主要分配到煤气中,在焦油和热解水中的收率很少,这有利于锗的回收及焦油的综合利用。从锗回收率并兼顾焦油收率的角度考虑,在干馏终温 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温30 min情况下,如采用适当方法

将煤气中的锗完全分离回收,锗的回收率为95.12%,焦油产率为5.13%。

参考文献:

- [1] JIANG T, ZHANG T, LIU Z H. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 294: 126217.
- [2] 叶霖,韦晨,胡宇思,等. 锗的地球化学及资源储备展望[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 711-728.
YE L, WEI C, HU T S, et al. Geochemistry of germanium and its resources reserves[J]. Mineral Deposits, 2019, 38(4): 711-728.
- [3] DAI S F, YAN X Y, WARD C R, et al. Valuable elements in Chinese coals: a review[J]. International Geology Review, 2018, 60(5/6): 590-620.
- [4] 李国娟,曹洪杨. 褐煤中伴生低品位锗资源化利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(2): 52-57.
LI G J, CAO H Y. Research process in resource utilization of associated low-grade germanium in lignite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2): 52-57.
- [5] PATEL M, KARAMALIDIS A K. Germanium: a review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 118981.
- [6] 雷霆,张玉林,王少龙. 锗的提取方法[M]. 北京:冶金工业出版社, 2007.
LEI T, ZHANG Y L, WANG S L. Extraction of germanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [7] 冯林永,雷霆,张家敏,等. 从褐煤中提取锗及洗选焦炭[J]. 有色金属, 2009, 61(3): 98-100+108.
FENG L Y, LEI T, ZHANG J M, et al. Ge recovery and char floatation from lignite[J]. Nonferrous Metals, 2009, 61(3): 98-100+108.
- [8] 张家敏,雷霆,张玉林,等. 从含锗褐煤中干馏提锗和制取焦炭的试验研究[J]. 稀有金属, 2007(3): 371-376.
ZHANG J M, LEI T, ZHANG Y L, et al. Distilling of germanium and preparation of coke from lignite containing germanium[J]. Rare Metals, 2007(3): 371-376.
- [9] 张志昊,徐冬,刘汉强,等. 温度及气氛对褐煤热转化过程中锗元素迁移的影响[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(3): 69-73+89.
ZHANG Z H, XU D, LIU H Q, et al. Influence of temperature and atmosphere on transformation of ge during lignite thermal transition[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 69-73+89.
- [10] 张淑琴,尹金双,王淑英. 云南帮卖盆地煤中锗存在形式的研究[J]. 沉积学报, 1988(3): 29-40.
ZHANG S L, YIN J S, WANG S Y. Study on existent forms of germanium in coal, Bangmai Basin, Yunnan[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1988(3): 29-40.
- [11] 邹本东,李晓燕,陈圆圆,等. 褐煤中锗的连续化学提取及形态分布研究[J]. 中国检验检疫, 2017, 25(1): 20-22.
ZHOU B D, LI X Y, CEHN Y Y, et al. Study on sequential extraction and speciation distribution of germanium from lignite[J]. China Inspection Body Laboratory, 2017, 25(1): 20-22.
- [12] ZHOU C C, DU J, ZHANG Y L, et al. Redistribution and transformation mechanisms of gallium and germanium during coal combustion[J]. Fuel, 2021, 305: 121532.
- [13] POKROVSKI G S, MARTIN F, HAZEMANN J L, et al. An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution[J]. Chemical Geology, 2006, 163(1/2/3/4): 151-165.

- [14] 杜刚,夏斌,秦胜利,等. 内蒙古胜利煤田共生锗矿与成煤沼泽微环境的成因关系[J]. 煤炭学报, 2008(4): 405-409.
DU G, XIA B, QIN S L, et al. Genetic relationship of Ge-coal deposit in Shengli coal field and micro-environment of coal-forming swamp [J]. Journal of China Coal Society, 2008(4): 405-409.
- [15] ETSCHMANN B, LIU W H, LI K, et al. Donna Falconer. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits[J]. Chemical Geology, 2017, 463: 29-49.
- [16] SARLAKI E, PACHALEH A S, KIANMEHR M H, et al. Extraction and purification of humic acids from lignite wastes using alkaline treatment and membrane ultrafiltration[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 235: 712-723.
- [17] 李艳红,庄锐,张政,等. 褐煤腐殖酸的结构、组成及性质的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 3147-3157.
- LI Y H, ZHUANG R, ZHANG Z, et al. Research on the structure, chemical composition and characterization of humic acid from lignite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(8): 3147-3157.
- [18] LI C Z. Advances in the science of victorian brown coal[M]. Oxford: Elsevier, 2004.
- [19] 王娜. 提质低阶煤热解特性及机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2010.
WANG N. Pyrolysis characteristics and mechanism of upgraded low-rank Coal [D]. Beijing: China University of Mining Technology, Beijing, 2010.
- [20] SHPIRT M Y, STOPANI O I, LEBEDEVA L N, et al. Germanium production technology based on the conversion of germanium-bearing lignites[J]. Solid Fuel Chemistry, 2020, 54(1): 1-10.

Study on the Partition Behaviors of Germanium During the Carbonization of Germanium-rich Lignite

RONG Lingkun¹, CUI Baolu¹, CAO Zhao¹, WANG Jianzhong¹, SUN Jialei², SUN Haizhang¹, LI Wenxiu¹, XIAO Jinghao¹

1. School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014000, Inner Mongolia Autonomous Region, China
2. CCTEG Shenyang Research Institute, Fushun 110172, Liaoning, China

Abstract: In order to study the distribution of dry distillation products from germanium-rich lignite retorting and germanium partition in each product under different conditions, the occurrence form of germanium in lignite was firstly determined by sequential chemical extraction and SEM-EDX. Then, lignite retorting experiments were carried out at different pyrolysis temperatures (450 ~ 850 °C) and holding time (30 min and 300 min) in steel retort reactor. The results showed that germanium in lignite mainly existed in the form of humus-bound state (accounting for 93.64%). The main factor affecting the volatilization of germanium was the pyrolysis temperature, and the holding time had little effect on the volatilization of germanium at high temperature (> 650 °C). Most of the germanium (95%) migrated to coal gas, and germanium could be further separated from the gas, while the recovery rate of germanium in coal tar and pyrolysis water was extremely low. Considering the maximum volatilization rate of germanium and tar yield, the best retorting condition was the final temperature of 650 °C for 30 min, when the volatilization rate of germanium was 98.29% and the tar yield was 5.13%. In addition, TG-MS was used to study the release behavior of the main components of retorting gas, and the relationship between the reducing components of gas and the volatilization of germanium was discussed. The results showed that the concentration of reducing components (CO, H₂ and H₂S) of dry distillation gas was positively correlated with the volatilization of germanium. The stronger the reducing nature of gas, the higher the volatilization of germanium. However, over-reduction reaction may occur at high temperature (850 °C), resulting in the decrease of the volatilization of germanium.

Keywords: lignite; germanium; dry distillation; tar; coal gas; humic substances; occurrence state

引用格式: 荣令坤, 崔保禄, 曹钊, 王建忠, 孙佳磊, 孙海章, 李文秀, 肖京昊. 富锗褐煤干馏过程中锗的配分行为研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 8-14.

RONG Lingkun, CUI Baolu, CAO Zhao, WANG Jianzhong, SUN Jialei, SUN Haizhang, LI Wenxiu, XIAO Jinghao. Study on the partition behaviors of germanium during the carbonization of germanium-rich lignite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 8-14.