

添加物对宁夏煤热解气相产物生成的影响

杨会民, 王美君, 张玉龙, 常丽萍

(太原理工大学 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地, 山西 太原 030024)

摘 要: 以西部弱还原性宁夏煤为研究对象, 酸洗脱灰并负载 Na、Ca 及 Fe 盐, 对其进行了固定床热解过程中气相产物生成规律的研究。实验结果显示, 原煤中的矿物质和 Na、Ca、Fe 添加物的存在均降低了煤的起始和最大分解温度, 对煤的热解反应均表现出较好的促进作用; 煤中原有的矿物质和添加物对煤热解气相产物形成的影响可以划分为 200 ~ 550, 550 ~ 750 和 750 ~ 1 000 °C 三个温度区间, 在各温区中的影响显示出明显不同的作用。低温时促进了 CH₄ 的生成, 高温时抑制了 H₂ 的生成; 除载铁煤外, 累积产率均表现为 H₂ 的增大和 CH₄ 的减少, 这主要受中温段热解结果的影响; 煤中矿物质及 Ca 在整个热解过程中均使 CO 和 CO₂ 累积产率增大, Na 和 Fe 在较低温度区间也表现出对 CO 和 CO₂ 生成的促进作用, 但温度较高时抑制作用明显。

关键词: 添加物; 煤; 热解; 气相产物

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

Effects of additives on Ningxia coal pyrolysis behavior

YANG Hui-min, WANG Mei-jun, ZHANG Yu-long, CHANG Li-ping

(State Key Laboratory of Coal Science and Technology Co-founded by Shanxi Province and the Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Ningxia coal with weak reductibility in Western China was selected. The coal demineralized by HCl/HF solution and loaded Na, Ca and Fe salts were pyrolyzed in a fixed-bed reactor. The results from pyrolysis experiments of coals with and without additives show that minerals in raw coal and Na, Ca and Fe additives in coal demineralized all can decrease the initial and maximum temperatures of coal pyrolysis and change the composition of gaseous products from coal pyrolysis. The influence of minerals and three additives on coal pyrolysis are different at three temperature range of 200 ~ 550, 550 ~ 750 and 750 ~ 1 000 °C. The minerals and additives promote the formation of CH₄ at lower temperature and restrain the formation of H₂ at high temperature, but the cumulated yield of H₂ is increased and that of CH₄ is decreased except the coal added FeCl₃, these mainly attribute to the pyrolysis results of coals in medium temperature range. The minerals and Ca additive all promote the formation of CO and CO₂ in entire temperature range. Na and Fe additives have better promoting action for the formation of CO and CO₂ at low temperature, but they show the performance of decreasing CO and CO₂ formation at high temperature.

Key words: additives; coal; pyrolysis; gaseous products

针对全球气候变暖、能源危机等现实困境, 以低能耗、低污染、低排放为基础的低碳经济已成为实现经济社会可持续发展的选择。虽然可再生能源的碳排放系数比化石能源小, 但产业结构和能源消费特点

决定了在相当一段时期内, 化石能源无法被可再生能源完全替代。

我国西部煤炭资源丰富, 并以其弱还原特性著称, 发展以煤炭高效、清洁转化为核心的洁净煤技术,

显得尤为重要^[1-4]。热解是煤炭洁净高效利用的基础,对西部煤热解特性的考察在西部煤炭资源的分级利用和优化加工工艺参数等方面有着重要的指导意义。已有研究表明,西部弱还原性煤的热解气相产物与煤的元素组成、岩相组成及其还原程度强弱间存在较好关联^[5-8]。矿物质作为煤中重要的组成部分,在煤热解和气化过程中的催化作用也受到了研究者的广泛关注。外加矿物质 CaO、K₂CO₃ 和 Al₂O₃ 对 HCl/HF 酸洗脱灰煤的热解反应均具有催化作用,这与热解温度、煤的种类关系密切^[9]; CaO 能够有效促进煤气化反应中 CH₄ 的生成^[10]; 外加金属矿物质可以使 CO₂、H₂O、CH₄ 和 CO 的产率增加,但变化程度与热解温度范围和煤种相关^[11]。宁夏煤作为一种典型的西

部煤种,具有 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量相对较低, CaO、MgO、Fe₂O₃ 及 Na₂O 等碱性成分含量相对较高的灰分组成特点^[6,12],对其进行 HCl/HF 酸洗脱除矿物质,并添加 Na、Ca 及 Fe 盐,考察金属组分对宁夏煤热解气相有效产物生成规律的影响,可以为西部煤的综合利用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 煤样的制备

实验选取宁夏灵武煤进行破碎、筛分,选取粒度为 0.128~0.154 mm(100~120 目)的煤样保存在棕色瓶中备用。宁夏原煤(NXR)的工业分析和元素分析、灰成分分析结果分别见表 1、2。

表 1 实验用煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal used in experiment

样 品	工业分析			元素分析				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(O_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(S_{daf})$
NXR	12.60	5.16	30.91	79.71	3.84	15.29	0.71	0.45
NXD	0.89	0.39	30.57	73.30	4.59	20.88	0.98	0.25

表 2 实验用原煤的灰成分分析

Table 2 Ash analyses of raw coal used in experiment

样 品	$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(TiO_2)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(SO_3)$	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$	$w(P_2O_5)$
NXR	13.14	5.59	22.15	0.42	25.80	14.42	13.72	0.28	3.90	0.05

1.1.1 脱灰煤样的制备

宁夏原煤与 HCl 溶液(质量分数为 36% 的浓盐酸与水以 1:1 的比例混合)以 1 g:6 mL 的比例进行混合浸渍,室温放置 24 h,并不断搅拌。然后过滤、去离子水洗至无 Cl⁻ 为止(AgNO₃ 进行检测),抽滤,80℃真空干燥 24 h。所得煤样与浓 HF(质量分数 40%)以 1 g:7.5 mL 的比例进行混合浸渍,室温放置 24 h,并不断搅拌,过滤、去离子水洗,抽滤,80℃真空干燥 24 h,得到宁夏脱灰煤(NXD)保存备用。NXD 的工业分析和元素分析结果见表 1,可以看出,矿物质的脱除率达到 92.44%。

1.1.2 添加盐煤样的制备

以加钠煤样为例,选用分析纯化学试剂 NaAc 作为 Na 盐前驱体,按 Na 添加量为 2% 计算,称取所需的分析试剂配成溶液,加入一定量的脱灰煤样浸渍 12 h,并不断搅拌。抽滤后 80℃真空干燥 24 h,得到加钠煤(标记为 DN2),保存备用。分别以 Ca(Ac)₂ 和 FeCl₃·6H₂O 为添加物前驱体,得到添加 Ca 和 Fe 盐煤样(分别标记为 DC2、DF2),保存备用。

1.2 实验及数据处理

使用固定床程序升温热解装置对煤样进行热解实验,用上海灵华仪器有限公司生产的 GC-9890A 气相色谱仪对热解气相产物进行在线检测。实验用煤样为 0.5 g,升温速率为 10℃/min,反应压力为常压,热解气氛为氮气,气体流量为 600 mL/min,色谱分析时间为 10 min。实验结果按下式进行数据处理。

$$C_i = S_{d,i} C_{s,i} / S_{s,i}$$

$$Y_i = \sum \frac{t V_o M_i (C_{i1} + C_{i2})}{2 \times 22.4 \times 1000 W_o p (1 - M_{ad}) (1 - A_d)}$$

式中, C_i 为气体瞬间释放量,即气相色谱在线检测的气体含量,是某一时刻下产物 i 在总出口气体中所占的百分比; $S_{d,i}$ 为被测气体 i 的实际测定峰面积; $C_{s,i}$ 为相应组分 i 在标样中的百分含量; $S_{s,i}$ 为标样中相应组分 i 的峰面积; Y_i 为气相产物 i 的累积产率,分别是以相应原煤中的 H 或 O 含量为基准计算的其在某一温度范围内释放百分含量的总和; C_{i1} 、 C_{i2} 分别为气相产物 i 在相邻温度下的瞬间释放量; t 为 C_{i1} 、 C_{i2} 间隔的时间; V_o 为气体流量,此处假设流量不变,为载

气流量 600 mL/min; M_i 为气相产物 i 中 H 或 O 的摩尔质量; W_0 为热解煤样的质量; A_d 为样品中的灰分含量; M_{ad} 为样品中的水分含量; p 为煤样无水无灰基测定的元素分析中 H 或 O 的百分含量。

2 实验结果与讨论

图 1 为宁夏原煤、脱灰煤及 2% 添加物煤样热解过程中主要气体产物 (H_2 、 CH_4 、CO 和 CO_2) 随温度变化的逸出曲线。可以看出, NXR 热解过程中, H_2 的释放温区在 500 ~ 1 000 °C, 峰值温度约为 750 °C; CH_4 在 350 ~ 900 °C 形成并释放, 峰值温度约为 550 °C; CO 和 CO_2 开始逸出的温度相对较低, 200 °C 时就比较明显, 最大峰值温度分别对应 750 和 500 °C, 同时还伴有肩峰存在。与 NXR 的气体逸出曲线相比, NXD 及添加物存在煤热解气体的逸出温区、峰形和峰值温度均存在不同程度的变化。NXD 热解过程中, H_2 与 CH_4 的起始分解温度和峰值温度均较 NXR

滞后 50 °C 以上, 热解终温也明显增大; CO 和 CO_2 的起始分解温度变化不明显, 但其峰形变化较大, 在 700、800 °C 和 500、600 °C 分别出现明显的最大峰温, 肩峰也仍然存在。脱灰煤中添加物引入后, H_2 释放的峰值温度均降低, 其中钠盐的作用最明显, 铁盐次之, 钙盐的影响最小; 钠盐和铁盐使 CH_4 逸出的峰值温度降低约 50 °C, 峰高也较脱灰煤明显减小, 钙盐对 CH_4 逸出的影响却较小; CO 仍为两个主要生成峰和肩峰, 钠盐和铁盐对峰值温度的降低明显, 同时钠盐也明显减少了峰高; CO_2 释放的峰形与原煤一样, 添加物的存在使其趋于一个肩峰存在的宽峰, 最大峰值温度明显低于脱灰煤的第 1 个峰值温度, 起始和最终分解温度也明显前移。这说明添加物可促进煤的热解, 使气体产物的最大生成温度降低, 煤中不同类型含氧基团形成 CO 和 CO_2 的温区差异减小, 但添加物不同所起的催化作用不同, 气相产物的组成也各异。

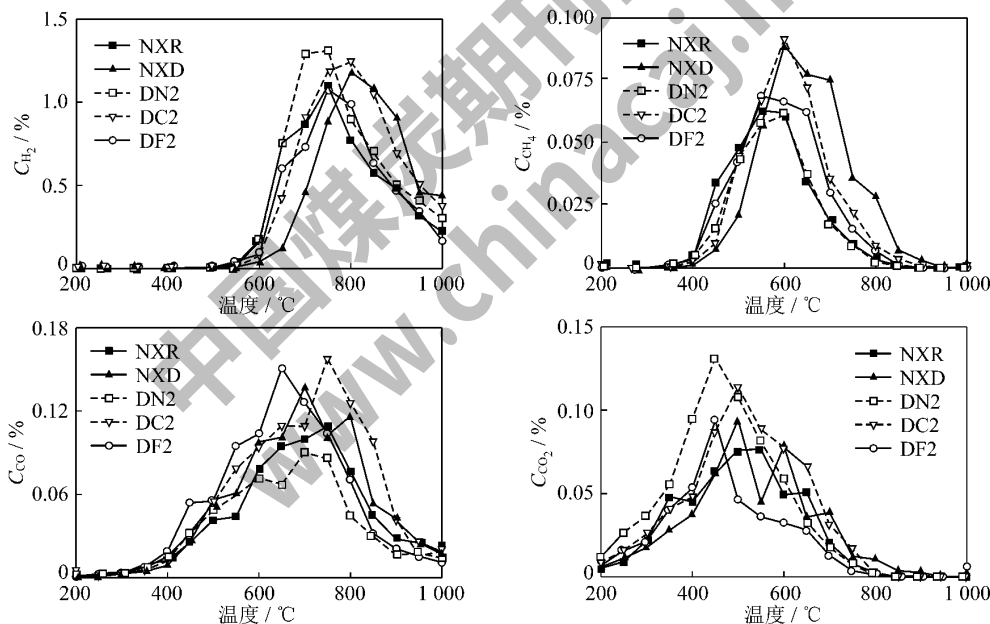


图 1 煤样热解过程中气相产物的逸出曲线

Fig. 1 Escape curves of gaseous products during coals pyrolysis

图 2 为各气体产物在热解终温时的累积产率。由图 2 可看出, 原煤中的矿物质有利于 H_2 、CO 和 CO_2 的形成, 矿物质的脱除明显减少了其累积产率, 而煤中矿物质对 CH_4 的生成影响不明显。脱灰煤中钠盐与钙盐的引入与原煤矿物质一样促进了 H_2 和 CO_2 的生成; 钠盐使 CH_4 和 CO 累积产率减小的幅度较大, 钙盐使 CO 累积产率增加而对 CH_4 的影响较小; 铁盐的添加使 CH_4 和 CO 产率变化较小, 明显抑制了 H_2 与 CO_2 的生成。煤样热解过程中含 H 气体 (H_2 、 CH_4) 累积产率之和与含 O 气体 (CO 、 CO_2) 累积

产率之和的大小顺序均为 $NXR > DC2 > DN2 > NXD > DF2$ 。Ca 盐和 Na 盐的作用主要表现在对 H_2 、 CO_2 生成的促进和对 CH_4 的抑制中, 同时 Ca 盐也促进了 CO 的生成。Fe 盐表现出对热解气体的抑制作用。

煤的热解开始于煤中桥键的断裂, 在 300 °C 时就有自由基形成^[1]。在热解过程中煤的结构变化存在 3 个阶段: ① 干燥脱气阶段 (室温至 350 ~ 400 °C); ② 活泼分解阶段 (350 ~ 550 °C); ③ 热缩聚阶段 (550 ~ 1 000 °C)^[2]。第 1 阶段主要发生的是吸附水和吸附气体的脱除以及脱羧基反应^[12-13]。第 2

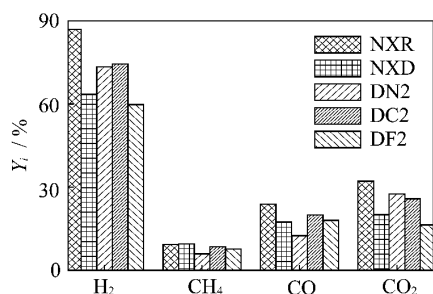


图2 煤样热解过程中气相产物的累积产率

Fig. 2 Accumulative yields of gaseous products during coals pyrolysis

阶段煤中的分子结构发生解聚和分解反应以及一定程度的内部缩聚反应,导致大量挥发物的逸出(主要是甲烷及其同系物、烯烃、碳氧化物、焦油和水等),同时在 600 °C 之前,基本不发生气相的二次反应。第 3 阶段以分子间缩聚反应为主,析出的气相主要为烃类、氢气和碳氧化物。不同温度段下析出的气体组成不同,按照实验中气体形成的温度范围,可将热解过程中气相产物的形成大致划分为 200 ~ 550 °C 低温段、550 ~ 750 °C 中温段和 750 ~ 1 000 °C 高温段 3 个温度区域。

图 3 为煤热解过程中含 H、O 气体在不同温度段的累积产率。由图 3 可以看出,受煤中矿物质和添加物的影响,相同温度段的煤热解气相产物的累积产率

发生了明显的变化,并表现出较好的规律性。

200 ~ 550 °C 时, H₂ 的累积产率很小,原煤中的矿物质或脱灰煤中的添加物对 H₂ 的形成作用也不明显;但 CH₄ 和 CO 在此温度区间的形成已相当明显,矿物质和添加物均表现为促进作用,其中矿物质的作用最大,铁盐次之,钠盐和钙盐相当; CO₂ 的释放主要出现在此温区,与 CH₄ 和 CO 一样,矿物质和添加物均表现为促进作用,矿物质和钠盐的作用最大。550 ~ 750 °C 时,添加物均使 H₂ 的累积产率高于脱灰煤而低于原煤, CH₄ 的累积产率低于脱灰煤,只有加钙煤的 CH₄ 的累积产率略高于原煤;钠盐使 CO 的累积产率低于脱灰煤,钙盐使 CO 的累积产率提高,但所有添加物煤样的 CO 累积产率都明显低于原煤;加钙煤与原煤的 CO₂ 累积产率相当,并明显高于脱灰煤,而加钠和加钙煤的 CO₂ 累积产率明显降低。在此温度区间,煤中矿物质或添加物的催化作用促进了 CO 或 CO₂ 的形成以及 H 自由基转化为 H₂,使 CH₄ 的累积产率明显降低。750 ~ 1 000 °C 时, H₂ 的主要形成期,矿物质和添加物在中温区的促进作用基本上转为抑制作用; CH₄ 和 CO₂ 在此温区的累积产率迅速降低,添加物主要表现为抑制作用;钙盐与煤中的矿物质一样有利于 CO 的生成,而钠盐和铁盐则抑制了 CO 的生成。

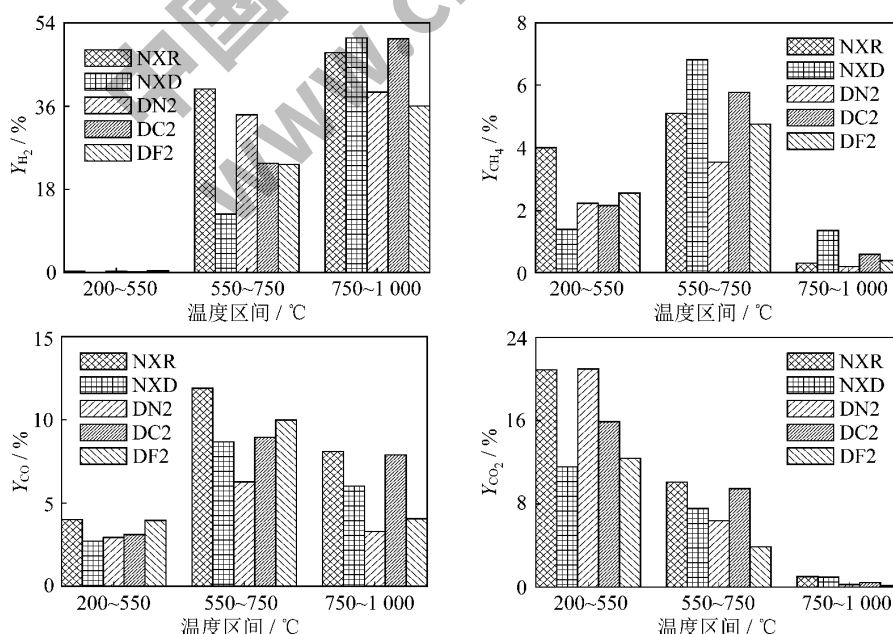


图3 煤热解过程中含 H、O 气体在不同温度段的累积产率

Fig. 3 Accumulative yields of gases containing-hydrogen/oxygen during coal pyrolysis

3 结 论

宁夏原煤中的矿物质及其脱灰煤中 Na、Ca 和 Fe

盐的添加对热解过程中主要气相产物 H₂、CH₄、CO 和 CO₂ 的生成量、释放温区、峰形和峰值温度均有影响。原煤中的矿物质和添加物均表现出使气相产物

的释放温度降低、峰值前移的趋势,即都对煤的热裂解具有催化和促进作用,只是影响程度的大小各异。Na、Ca 和原煤中的矿物质均有使 H_2 的累积产率增大、 CH_4 累积产率减小的作用,该趋势主要受 550 ~ 750 $^{\circ}C$ 中温区的热解支配,而 Fe 使 H_2 和 CH_4 的累积产率均减小;低温段时添加物或矿物质的催化作用促进了侧链的断裂,使 CH_4 的产率增大,但此时 H_2 的生成量很小,对其影响也不明显;高温段时添加物或矿物质抑制缩聚反应是引起 H_2 累积产率降低的主要因素。对含氧组分 CO 和 CO_2 的影响比较复杂,原煤中的矿物质和 Ca 添加物在整个热解温度期间均表现为促进作用;Na 和 Fe 添加物在 550 $^{\circ}C$ 以下低温段的促进作用也较明显,但温度较高时,出现了使 CO 和 CO_2 累积产率降低的趋势。

参考文献:

- [1] 谢克昌. 煤炭的低碳化转化和利用 [J]. 山西能源与节能, 2009 (1): 1-3.
Xie Kechang. Coal conversion and use by low carbon way [J]. Shanxi Energy and Conservation, 2009 (1): 1-3.
- [2] 谢克昌. 煤化工发展与规划 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Xie Kechang. Focus on coal chemical engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] 俞珠峰, 陈贵峰, 杨 丽. 中国洁净煤技术评价方法及评价模型 CCTM [J]. 煤炭学报, 2006, 31 (4): 515-519.
Yu Zhufeng, Chen Guifeng, Yang Li. Methodology of Chinese clean coal technologies evaluation and CCTM model [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31 (4): 515-519.
- [4] 杨 丽, 陈贵峰. 洁净煤技术评价模型及应用 [J]. 煤炭学报, 2007, 32 (6): 630-633.
Yang Li, Chen Guifeng. The clean coal technology model and its application [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32 (6): 630-633.
- [5] 杜 娟, 王俊宏, 崔银萍, 等. 西部煤热解过程中气相产物的生成与释放规律 [J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37 (5): 694-698.
Du Juan, Wang Junhong, Cui Yiping, et al. Forming and releasing of gaseous products of coal during pyrolysis in Western China [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008, 37 (5): 694-698.
- [6] Wang J H, Du J, Chang L P, et al. Study on the structure and pyrolysis characteristics of Chinese Western coals [J]. Fuel Process. Technol., 2010, 91 (4): 430-433.
- [7] Liu Q R, Hu H Q, Zhou Q, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis [J]. Fuel, 2004, 83: 713-718.
- [8] 朱廷钰, 刘丽鹏, 王 洋, 等. 氧化钙催化煤温和气化研究 [J]. 燃料化学学报, 2000, 28 (1): 36-39.
Zhu Tingyu, Liu Lipeng, Wang Yang, et al. Study on coal mild gasification with CaO catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28 (1): 36-39.
- [9] Yang J B, Cai N S. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34 (6): 650-654.
- [10] 白向飞, 李文华, 陈文敏, 等. 我国西部弱还原程度煤分布及煤质特征研究 [J]. 煤炭学报, 2005, 30 (4): 502-506.
Bai Xiangfei, Li Wenhua, Chen Wenmin, et al. Study on distribution and characteristics of coals with weak reductive degree in West China [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30 (4): 502-506.
- [11] Petrakis L, Grand D W. Free radicals in coals and coal conversion. 3. Investigation of the free radicals of selected macerals upon pyrolysis [J]. Fuel, 1981, 60 (2): 115-119.
- [12] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
Xie Kechang. Coal structure and its reactivity [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [13] 王俊宏, 常丽萍, 谢克昌. 西部煤的热解特性及动力学研究 [J]. 煤炭转化, 2009, 32 (3): 1-5.
Wang Junhong, Chang Liping, Xie Kechang. Study on the pyrolysis and kinetics of coal of Western China [J]. Coal Conversion, 2009, 32 (3): 1-5.