

高温下快速和慢速热解神府煤焦的理化性质

吴诗勇, 顾 菁, 李 莉, 吴幼青, 高晋生

(华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘 要: 对慢速制焦温度为 950 ~ 1 400 °C 和快速制焦温度为 950 ~ 1 500 °C 的条件下所得神府煤焦的理化性质进行了研究, 主要考察了制焦温度和快速、慢速 2 种热解速率对煤焦的元素组成、比表面积、石墨化程度和矿物质的影响。结果显示: 慢速热解焦和快速热解焦表现出不同的物理和化学性质, 二者的 C 和 H 含量明显不同; 随热解温度的增加, 慢速热解焦的比表面积减少, 而快速热解焦的比表面积增大; 慢速热解煤焦比快速热解煤焦的石墨化程度大; 前者的矿物质在热解温度高于 1 100 °C 时, 发生熔融并团聚成更大的球形颗粒, 而后的矿物质在热解温度高于 1 300 °C 时, 熔融成小球, 稍有团聚的趋势, 但没有团聚成更大的球形颗粒。

关键词: 煤焦; 高温; 快速热解; 理化性质

中图分类号: TQ546

文献标识码: A

Physical and chemical properties of slow and rapid heating chars at elevated temperatures

WU Shi-yong, GU Jing, LI Li, WU You-qing, GAO Jin-sheng

(College of Resource and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Shenfu coal chars were prepared under the conditions of slow heating temperature from 950 ~ 1 400 °C and rapid heating temperature from 950 ~ 1 500 °C. The effects of heating conditions on physical and chemical properties of coal char, which included elemental composition, BET specific surface area, pore structure, the degree of graphitization and mineral matter fusion, were mainly investigated. The results showed that physical and chemical properties of slow heating chars (SHC) were different from those of rapid heating chars (RHC). Firstly, the contents of carbon and hydrogen of SHC were obviously different from that of RHC. Secondly, with the increase of heating temperatures, porosity and specific surface area of SHC decreased, while those of RHC increased. Thirdly, the degree of graphitization of SHC was higher than that of RHC. Fourthly, the mineral matter of SHC began to fuse above 1 100 °C, and then was integrated into bigger spherical granules, whereas, that of RHC began to fuse above 1 300 °C, and presented slight agglomerating tendency, but not integrated into bigger spherical granules.

Key words: coal char; high temperature; rapid heating; physical and chemical properties

煤气化过程包括 2 个基本步骤: 首先是煤的热解, 即脱挥发分过程; 然后是煤焦的气化反应过程, 其中煤焦的气化反应是整个煤气化过程的控制步骤。由于不同热解过程产生煤焦的物理结构性质不同, 从而导致煤焦的气化反应性不同, 如煤焦的比表面积、孔隙结构、碳微晶结构和矿物质熔融等都对煤焦的气化

煤焦的孔隙结构测定是在美国 Micro 公司生产的 ASAP-2400 型微结构分析仪上进行的;煤焦碳微晶体结构表征采用日本理学公司生产的 D/max-rA12kW 转靶 X 射线衍射仪进行分析;煤焦中灰结构形态表征采用日本电子 (JEOL) 公司 JSM-6360LV 型扫描电镜。

2 实验结果与讨论

2.1 热解条件对煤焦 C, H, S 和 N 含量的影响

由表 2 可以看出:随着热解温度的提高,慢速热解焦和快速热解焦的 C 含量增加,当热解温度达到 1 400 ℃ 的高温时,慢速热解焦的 C 含量略有减少,这可能是由于 C 和灰中的某些成分发生了反应 (对煤焦灰分的 XRD 测试发现有 CaC_2 和 SiC 生成);快速热解焦和慢速热解焦 H 含量随热解温度的增加而下降;煤焦中 S 含量基本不变;N 含量随热解温度的增加而减少。

同时表 2 还反映了快速和慢速两种热解速率对煤焦元素含量的影响。通过比较可以看出:在热解温度相同的条件下,快速热解焦比慢速热解焦 C 含量低,而 H 和 N 含量高,这是由于快速热解焦的热解停留时间极短 ($<2\text{ s}$),其中 H 和 N 元素还没来得及完全析出的缘故。

2.2 热解条件对煤焦比表面积和孔隙结构的影响

表 3 为用 N_2 吸附法测得不同热解温度和热解速率煤焦的 BET 比表面积值。从表 3 可以看出热解温度对慢速热解焦的 BET 比表面积的影响。当热解温度从 950 ℃ 增加到 1 400 ℃ 时,慢速煤焦的比表面积从 $9.27\text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $1.61\text{ m}^2/\text{g}$,而且比表面积值不高于 $10.00\text{ m}^2/\text{g}$,这一现象与 Chiche 等人^[2]的结论一致。这是因为:随热解时间的延长,煤焦的孔结构会发生收缩,因此,对于慢速热解焦而言,热解温度越高,孔的收缩程度也越大,孔隙减少,孔比表面积减少。这一原因也可从不同热解温度下慢速热解煤焦的孔比表面积分布图 (图 2 (a))、等温吸附曲线图 (图 2 (b)) 和孔径分布图 (图 2 (c)) 得到体现。

表 3 慢速和快速热解煤焦的 BET 比表面积

Table 3 BET surface area of slow and rapid heating chars

焦 样	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	焦 样	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
SP950	9.27	RP1200	1.61
SP1200	7.17	RP1400	2.82
SP1400	5.52	RP1500	3.43

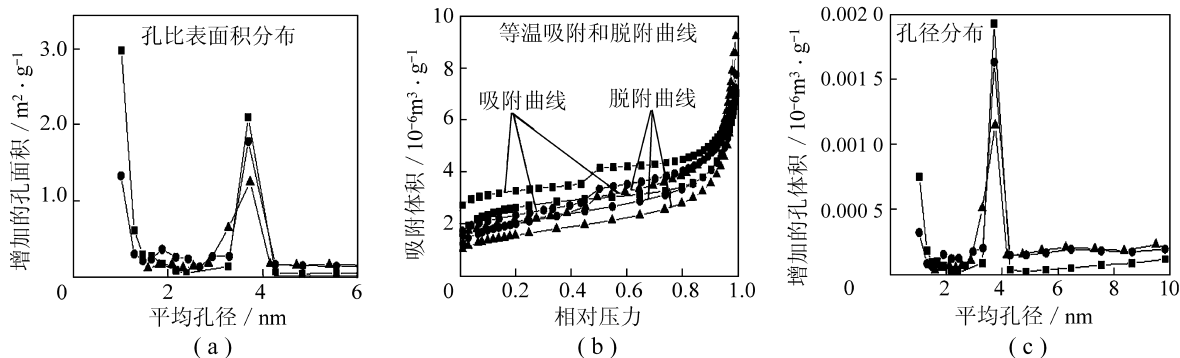


图 2 慢速热解煤焦的孔性质

Fig. 2 Pore properties of slow heating chars

—■— SP950; —●— SP1200; —▲— SP1400

表 3 也反映了热解温度对快速热解焦的 BET 表面积的影响。从表 3 可知,快速热解焦的表面积变化规律与慢速热解焦不同,即随热解终温的增加,比表面积增加。这是因为,对于快速热解而言,热解停留时间小于 2 s ,热解过程以剧烈的脱挥发分为主,温度越高,脱挥发分剧烈程度越大,则孔隙结构较发达,表现为比表面积相对较高。同时,由表 3 可知,快速热解焦的比表面积较慢速热解焦的比表面积小。这是由于:虽然极快速的热解条件可以使煤焦的孔隙更发达,但是,在此条件下,煤焦孔隙中或焦油的热解炭,含有未完全析出的焦油,从而堵塞了煤焦的部分孔隙,使测出的快速热解焦的比表面积值偏小。

2.3 热解条件对煤焦石墨化程度的影响

图3为不同热解条件下制得的3种慢速煤焦(热解终温分别为950, 1 200和1 400℃)和3种快速煤焦(热解终温分别为950, 1 200和1 500℃)的XRD图。由图可见它们有十分相似之处,都显示出了2个明显的强度峰,即表示煤焦的碳微晶趋近于石墨微晶结构的002峰和100峰,002峰表示微晶中芳香碳网(层片)的定向程度,100峰表示微晶中芳香碳网的大小。002峰越高越窄,表示层片定向程度越好,100峰越高越窄表示层片直径越大(芳香核的缩合程度越高)^[6]。从图3还可以看出:随着热解温度的提高,慢速和快速热解煤焦的002峰和100峰都略微变得尖锐,说明随热解温度的提高,煤焦碳网的规则化程度有所加深,但幅度不大。

在热解终温(950和1 200℃)相同的条件下,由图3对比慢速热解煤焦和快速热解煤焦的002峰和100峰,可以看出慢速热解煤焦的2个峰都比快速热解煤焦明显尖锐;热解终温低的慢速焦(1 400℃)的2个特征峰比热解终温高的快速焦(1 500℃)略微尖锐。由此说明慢速热解对煤焦的石墨化有利。对神府煤焦而言,碳网规则化程度均不高,明显属于难石墨化的煤焦。

2.4 热解条件对煤焦矿物质的影响

图4为慢速和快速热解焦在不同热解温度下的SEM图片,反映了热解温度对煤焦中矿物质的分布及聚集状态的影响。比较SEM图片可以发现,热解温度为950℃慢速热解焦中的矿物质未发生团聚,而当热解温度在1 100~1 400℃的范围内,慢速热解焦中的矿物质发生熔融团聚,形成球形大颗粒,而且团聚的球形颗粒越来越大。这是因为随热解温度的提高,矿物质由不熔融演变到部分熔融,最后发展到完全熔融的缘故。在热解温度为1 000~1 400℃范围内,唐黎华等人^[3]对5种不同煤的慢速热解焦进行了SEM表征,也发现:随热解温度的提高,各种煤焦中的矿物质也发生团聚,从小球微团演变成大颗粒球团。

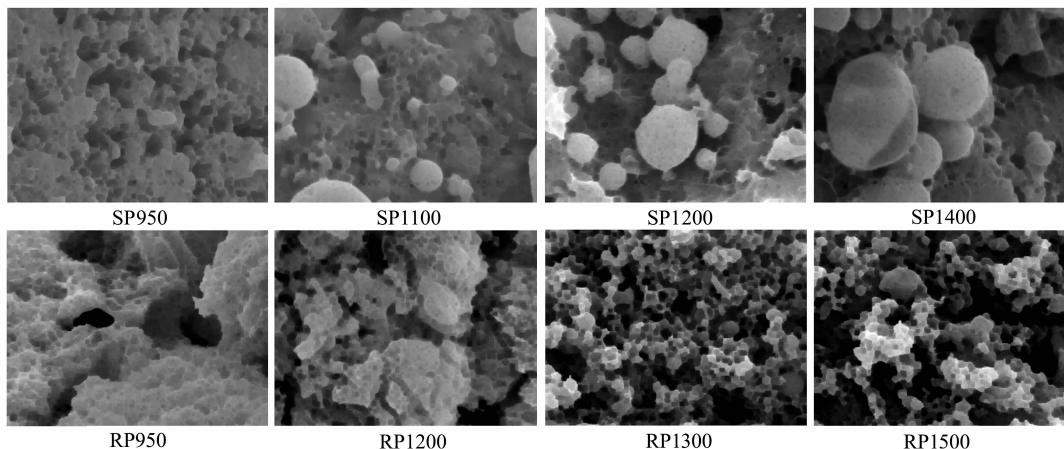


图4 不同热解温度下慢速和快速热解煤焦的SEM照片

Fig. 4 SEM images of slow and rapid heating char at different heating temperatures

同时,从图中还可以看出,快速热解焦表现出与慢速热解焦不同的矿物质熔融情况,当热解温度达到1 300℃以后,快速热解焦才熔融成小球,显示出稍微团聚的趋势,但没有出现团聚成更大球形颗粒的现象。这是因为快速热解焦热处理时间很短(<2 s),而且颗粒之间相对比较分散,不容易发生矿物质的团

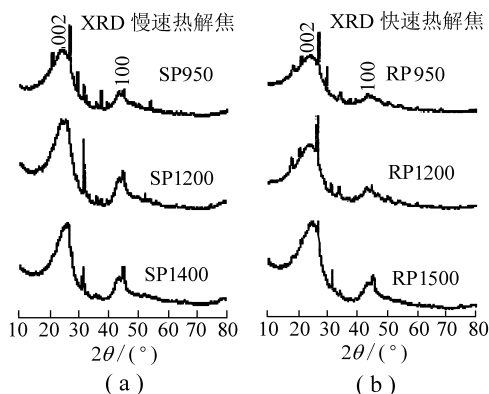


图3 不同热解温度下慢速和快速热解煤焦的XRD

Fig. 3 XRD patterns of slow and rapid heating chars at different heating temperatures

聚.

3 结 论

(1) 随热解温度的增加, 慢速和快速热解焦 C 含量进一步增加, 并且发现慢速热解焦中的 C 与矿物质之间高温下发生反应; H 含量进一步下降, 并且在相同的热解温度下, 慢速热解焦 H 含量较小; 总 S 含量基本不变; 煤焦中 N 含量随热解温度的增加而减少.

(2) 高热解温度下, 快速和慢速热解煤焦的 BET (N_2 吸附) 比表面积都很小 ($<10\text{ m}^2/\text{g}$); 随热解温度的增加, 慢速热解焦的孔隙变少, 比表面积减小, 而快速热解焦的孔隙增多, 比表面积增大.

(3) 随热解温度的提高, 慢速和快速热解煤焦的碳网规则化程度有所加深, 慢速热解更有利. 对神府煤焦而言, 碳网规则化程度均不高, 明显属于难石墨化的煤焦.

(4) 当热解温度高于 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随热解温度的提高, 慢速热解煤焦中的矿物质发生熔融并团聚成更大的球形颗粒; 当热解温度高于 $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随热解温度的提高, 快速热解焦中的矿物质熔融成小球, 稍有团聚的趋势, 但没有团聚成更大的球形颗粒.

快速焦制备得到本校化学工艺研究所朱子彬、唐黎华教授的帮助, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Bale H D, Carison M L, Schobert H H. Thermal modification of the pore structure of a North Dakota Lignite [J]. Fuel, 1986, 65 (13): 1 185 ~ 1 189.
- [2] Chiche P, Durif S, Pregermain S. Development of the internal surface area of coals during carbonization [J]. Fuel, 1965, 44: 5 ~ 28.
- [3] 唐黎华, 王福明, 朱学栋, 等. 煤焦中矿物质行为与灰熔融温度的关系 [J]. 华东理工大学学报, 2003, 29 (3): 243 ~ 247.
- [4] 张守玉, 吕俊复, 王文选, 等. 热处理对煤焦反应性及微观结构的影响 [J]. 燃料化学学报, 2004, 32 (6): 673 ~ 678.
- [5] 黄瀛华, 王曾辉, 杭月珍. 煤化学及工艺学实验 [M]. 上海: 华东工学院出版社, 1998. 7 ~ 40.
- [6] 陶 著. 煤化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 131 ~ 136.

收取稿件审理费的通知

承蒙广大作者的厚爱, 近几年, 《煤炭学报》的收稿量急剧增加. 由于本刊采取比较严格的审稿制度, 外审工作量很大, 审稿费的开支逐年增加, 因此, 本刊从 2006-01-01 起, 对投稿的作者酌收稿件审理费 100 元/篇, 以补充办刊经费的不足, 敬请广大作者谅解与支持.

本刊编辑部