

文章编号: 0253 - 9993 (2005) 04 - 0507 - 04

# 快速热解褐煤焦的低温氮吸附等温线形态分析

刘 辉<sup>1</sup>, 吴少华<sup>1</sup>, 姜秀民<sup>1,2</sup>, 王国忠<sup>1</sup>, 曹庆喜<sup>1</sup>, 邱朋华<sup>1</sup>, 秦裕琨<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

**摘 要:** 利用热力工况与实际煤粉锅炉相似的管式沉降炉, 在快速热解条件下制备了不同粒度及不同热解时间的元宝山褐煤煤焦试样, 采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 自动吸附仪测定各煤焦试样的低温氮吸附等温线, 对吸附等温线形态的分析表明, 不同粒度及不同热解时间的煤焦, 其吸附等温线都是典型的 Ⅱ 型吸附等温线, 说明其具有较连续的完整的孔系统, 孔径范围是从小至分子级孔 (孔径约 0.86 nm), 大至无上限孔 (相对而言)。由吸附回线分析, 各煤焦试样的孔隙可能是由大量一端封闭的盲孔 (一端封闭的圆形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔或一端封闭的锥形孔) 以及部分的裂缝形孔组成。

**关键词:** 快速热解; 褐煤焦; 吸附等温线; 吸附回线; 孔隙结构

**中图分类号:** TQ530

**文献标识码:** A

## The configuration analysis of the adsorption isotherm of nitrogen in low temperature with the lignite char produced under fast pyrolysis

LIU Hui<sup>1</sup>, WU Shao-hua<sup>1</sup>, JIANG Xiu-min<sup>1,2</sup>, WANG Guo-zhong<sup>1</sup>,  
CAO Qing-xi<sup>1</sup>, QIU Peng-hua<sup>1</sup>, QIN Yu-kun<sup>1</sup>

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Char samples prepared using Yuanbaoshan lignite, different in particle size and pyrolysis time, were analyzed with Micromeritics ASAP2020 auto-adsorption analyzer. All these samples were made under the condition of fast pyrolysis in the drop-tube furnace apparatus, which provides the similar situation to the real pulverized coal fired boilers. The analysis of adsorption isotherms shows that the isotherms of char samples, different in particle size and pyrolysis time, are all type Ⅱ with hysteresis loops; and the result indicates that those samples possess continuous and integral system of pores, ranging from molecular scalar (about 0.86 nm in diameter) to infinite large scalar (contrast to normal situations). Based on the analysis of hysteresis loops, pores of samples are consist of large quantity of blind holes (circular blind ones, planar blind ones, wedge blind ones or taper blind ones), and some split ones.

**Key words:** fast pyrolysis; lignite char; adsorption isotherm; hysteresis loops; porous structure

煤粉燃烧是煤炭利用的主要方式, 为多相反应, 反应过程是在煤粉表面及其孔隙之间进行的, 反应介质进入煤粉孔隙及其和煤粉的化学反应过程、反应产物的扩散过程都和煤粉、煤焦的孔隙结构有关。研究表明, 煤粉着火阶段, 反应处于动力学控制的过渡区, 反应速率直接与孔隙的表面积成正比。燃尽阶段,

收稿日期: 2004 - 12 - 29

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2002AA527051); 国家自然科学基金资助项目 (50476030)

作者简介: 刘 辉 (1972 - ), 男, 吉林省吉林市人, 讲师, 博士研究生。Tel: 0451 - 86413231 - 820, E-mail: Liuhui@hit.edu.cn

反应处于扩散控制区, 孔隙的大小及分布直接影响颗粒内部氧化剂与氧化物的输运特性. 煤焦的孔隙结构是影响煤粉着火和燃尽的重要因素<sup>[1]</sup>. 相关研究还表明, 在煤粉燃烧过程中, 氧吸附于煤焦表面生成 (—CNO) 基, 然后再生成氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )<sup>[2,3]</sup>, 煤粉燃烧过程中煤焦同时还还原反应生成  $\text{NO}_x$ , 煤中碱金属是煤焦还原  $\text{NO}_x$  的催化剂, 而煤焦又是这些催化剂的载体, 煤焦的孔隙结构对其还原  $\text{NO}_x$  有显著的影响<sup>[4-7]</sup>. 研究煤焦的孔隙结构及其在反应过程中的变化规律对研究煤粉燃烧、热解和  $\text{NO}_x$  生成及还原具有重要意义. 研究孔隙结构的通常手段是利用物理吸附作用原理分析测定吸附剂的比表面及微孔的特征, 这在化工行业已广泛使用<sup>[8]</sup>, 低温氮吸附法是最常用的方法. 目前有关煤粉燃烧或热解过程中的煤焦孔隙结构变化的研究多是利用热天平或利用实验室制焦的方法获得煤焦<sup>[9,10]</sup>, 煤焦是在煤粉堆积的状态下获得的, 热解过程中煤粉的加热速度较低, 制备煤焦的反应条件和煤粉锅炉中煤粉悬浮燃烧的煤焦状态存在较大差异. 热解条件对煤焦的孔隙结构影响显著<sup>[11]</sup>, 因此本文利用热力工况与实际煤粉锅炉相似的管式沉降炉上获得煤焦试样, 进行相应的研究.

## 1 实 验

(1) 样品的制备 将采集的元宝山褐煤煤样经初步破碎, 由机械振动筛筛分 5 min, 保留筛下煤样, 筛上煤样由环击磨磨制 2 min, 再次筛分, 保留筛下煤样, 对筛上煤样继续磨制, 直至筛上残留微量煤样, 手工研磨筛上煤样, 研磨后的煤样与历次筛下煤样充分混合, 分别制得 75 目以下及 320 目以下宽筛分煤样, 这样的制备方法可以避免通过筛分获得煤样存在灰分偏析的现象. 经库尔特粒度分析仪 (Coulter multisizer) 分析, 75 目以下及 320 目以下宽筛分煤样对应的平均粒度分别为 72.79, 29.61  $\mu\text{m}$ . 元宝山褐煤煤质的工业分析中,  $M_{\text{ad}}$ ,  $V_{\text{ad}}$ ,  $A_{\text{ad}}$  分别为 1.26%, 31.37%, 14.25%; 元素分析中  $C_{\text{ad}}$ ,  $H_{\text{ad}}$ ,  $N_{\text{ad}}$ ,  $S_{\text{ad}}$ ,  $O_{\text{ad}}$  分别为 66.87%, 4.11%, 1.16%, 0.48%, 11.87%.

(2) 试验系统及试验工况 煤粉的热解在管式沉降炉 (DTFS) 上进行. 如图 1 所示, 系统由反应炉、给粉系统、配气系统、取样系统、冷却系统和温控系统等构成. 反应炉由内、外两个同轴的刚玉管组成, 内刚玉管作为炉膛管, 两个刚玉管的环隙中布置与两个刚玉管同轴的螺旋 SiC 加热管, 螺旋 SiC 加热管用来加热通过内外刚玉管环隙及炉膛管管内的气流, 加热控制的温度是通过调节螺旋 SiC 加热管的电压实现的. 炉膛管内径为 40 mm, 高度为 1 500 mm. 试验采用纯度为 99.99% 的高纯氮气, 经过缓冲罐分为 3 股气体, 两股气体分别作为给粉风和输粉风携带煤粉由炉顶部进入炉膛管管内, 沿轴线方向由上而下流动. 另一股气体由炉下部经内、外刚玉管的环隙由下而上流动, 流动过程中受螺旋 SiC 加热管预加热, 到炉顶后经均流器均流后进入炉膛管管内空间, 和携带煤粉的气流混合后一起向下流动, 流动过程中煤粉发生热解反应. 通过调整水冷取样枪的高度可取得不同热解时间的煤焦试样.

试验分别制备了两个不同粒度的煤样, 取样位置 1, 2, 3, 4 分别距离水冷给粉枪给粉出口 280, 430, 580, 730 mm, 对应的热解时间分别为 0.28, 0.52, 0.76, 1.00 s. 取样位置是根据水冷取样枪位置对炉膛管管内温度分布的影响及保证取样点处于恒温区确定的. 取样位置的温度控制在 1 200 .

(3) 煤焦低温氮吸附等温线测定 焦样的比表面积和孔结构参数在华中科技大学煤燃烧国家重点实

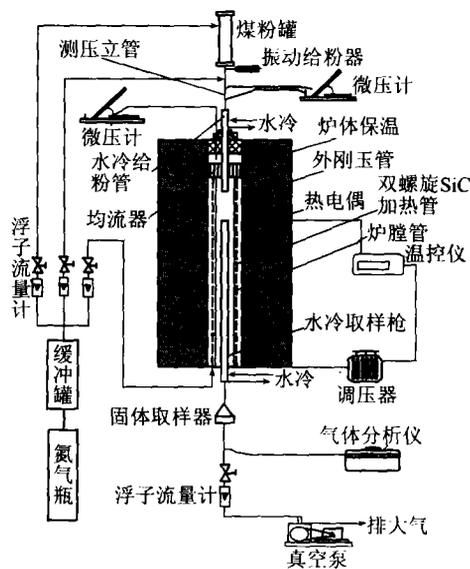


图 1 管式沉降炉系统

Fig. 1 Schematic diagram of the drop-tube-furnace system

实验室的美国 Micromeritics 公司产的 ASAP2020 自动吸附仪上测定, 采用容量法, 在 77.4 K 下以氮 (99.99%) 为吸附介质, 测定其吸附-脱附等温线. 通过对吸附等温线形态的分析可获得煤焦孔隙结构的信息.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附等温曲线的类型

在快速热解条件下获得的各煤焦试样的吸附等温线如图 2 所示.

各煤焦样的吸附等温线形状虽然在形态上稍有差别, 但都呈反 S 型, 根据吸附等温线的 B. E. T 分类方法, 曲线为典型的 II 型吸附等温线<sup>[8]</sup>. 曲线的前半段上升缓慢, 并呈向上凸的形状, 表明吸附由单分子层向多分子层过渡, 曲线后半段等温线急剧上升, 直到接近饱和和蒸气压也未呈现出吸附饱和现象, 说明煤焦中含有一定量的中孔和大孔, 由毛细凝聚而发生大孔容积充填. II 型吸附等温线对应的吸附剂孔径范围是从小至分子级孔 (孔径约 0.86 nm), 大至无上限孔 (相对而言) 的较连续、完整的孔系统.

### 2.2 吸附回线及孔隙结构分析

如图 2 所示, 各煤焦试样的低温氮吸附等温线在升压过程的吸附等温线和降压过程的脱附曲线, 在压力较高的部分并不重合, 形成所谓的吸附回线. 吸附回线的形成是由于吸附过程中随着相对压力的增加, 便有相应的 Kelvin 半径的孔发生毛细凝聚. 增压之后再进行减压, 将会出现吸附质逐渐解吸蒸发的现象, 由于煤焦中孔的具体形状不同, 同一个孔发生凝聚与蒸发时的相对压力可能不同, 于是吸附-脱附等温线便会形成两个分支, 也就是吸附回线.

国际纯化学与应用化学联合会 (IUPAC) 在德·博尔提出的吸附回线分类的基础上推荐的分类标准, 将吸附回线分为 4 类 (图 3),  $H_1$  和  $H_4$  代表两种极端类型: 前者的吸附、脱附分支在相当宽的吸附范围内垂直于压力轴而且相互平行; 后者的吸附、脱附分支在宽压力范围内是水平的而且相互平行.  $H_2$  和  $H_3$  是两极端的中间情况. 吸附回线的形状能够反映孔结构的一些情况<sup>[8]</sup>. 尺寸和排列都十分均匀的球粒聚集体和压块常常得到  $H_1$  型回线; 某些微粒子体系 (例如一些二氧化硅凝胶) 会产生  $H_2$  型回线; 裂缝形孔或板状粒子产生  $H_3$  和  $H_4$  型回线;  $H_4$  型回线表示微孔的存在.

煤、煤焦中的孔十分复杂, 多数为无定形孔, 研究结果证实, 圆柱、圆锥、平板和墨水瓶 4 种孔形在煤中是存在的, 开放性孔 (包括两端开口的圆筒孔及四边开放的平行板孔) 都能产生吸附回线, 而封闭性孔 (包括一端封闭的圆筒形孔, 一端封闭的平行板孔, 一端封闭的圆锥形孔) 不能产生吸附回线, 作为特例的墨水瓶孔, 它虽是一端封闭的, 却能产生吸附回线<sup>[12]</sup>.

实验获得的煤焦试样吸附回线的特点是回线较小, 回线产生的位置是在相对压力  $p/p_0 = 0.4 \sim 0.5$  的

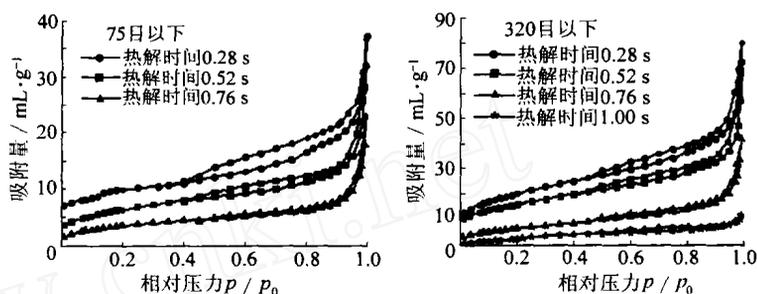


图 2 75 目和 320 目以下宽筛分煤样制得煤焦试样的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of char samples produced with wide-range particle size distribution below 75 mesh and 320 mesh

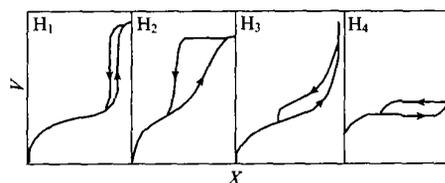


图 3 国际纯化学与应用化学联合会推荐的吸附回线分类

Fig. 3 Hysteresis loops recommended by International Union of Pure and Applied Chemistry

区间,并且在相当长的一段区间,吸附曲线和脱附曲线是平行的,可以认为曲线是无回线的吸附等温线和  $H_3$  或  $H_4$  类回线的复合.根据吸附回线的形态可以推断,试验煤焦的孔结构可能是由大量不产生吸附回线的一端封闭的盲孔(包括一端封闭的圆形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔或一端封闭的锥形孔)以及部分产生  $H_3$  或  $H_4$  类回线的裂缝形孔.

煤焦的氮吸附等温线形态上的差别意味着不同煤焦样有着不同孔径分布.随着热解时间的增加,煤焦试样回线逐渐减小但其形态没有发生大的变化,可以推断热解时间的增加,煤焦中各种孔的比例及孔容积发生变化,但其孔的类型变化不大.

从图 2 还可以看出,75 目以下宽筛分煤样制得的煤焦试样其吸附等温线随着热解时间的增加,其回线上吸附曲线和脱附曲线分离处的相对压力 ( $p/p_0$ ) 也逐渐增大.与吸附曲线和脱附曲线分离处对应的是毛细凝聚现象.根据 Kelvin 方程,孔径愈小凝聚所需要的饱和蒸汽压愈低.滞后环中吸附曲线和脱附曲线分离处的相对压力愈低,说明毛细孔的孔径愈小,反之亦然<sup>[13]</sup>.因此根据回线上吸附曲线和脱附曲线分离位置的分析可以定性地看出,随着热解时间的增加,75 目以下宽筛分煤粉制得的煤焦的孔径变大,320 目以下宽筛分煤粉制得的煤焦试样规律不明显.

### 3 结 论

通过对快速热解褐煤焦的低温氮吸附等温线形态进行分析,得到快速热解褐煤焦的孔隙结构及其变化的一些特征,为进一步研究煤粉的热解、燃烧和  $NO_x$  生成及还原机理提供参考.快速热解条件下制备元宝山褐煤的煤焦,吸附等温线为典型的  $H_3$  型吸附等温线.表明不同粒度及不同热解时间的煤焦都具有较连续的、完整的孔系统.孔径范围是从小至分子级孔(孔径约 0.86 nm),大至无上限孔(相对而言).由吸附回线分析,不同粒度及不同停留时间的元宝山褐煤快速热解煤焦的孔隙是由一端封闭的盲孔(包括一端封闭的圆形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔或一端封闭的锥形孔)和裂缝形孔组成.由回线的起始点分析,75 目以下宽筛分煤样获得煤焦的孔径随着热解时间的增加而增加.

#### 参考文献:

- [1] 陈 鸿.煤焦燃尽动力学及孔隙结构的研究 [D]. 武汉:华中理工大学, 1993.
- [2] 冯 波,刘 皓,袁建伟,等.煤焦燃烧中氮氧化物生成因素的研究 [J]. 化工学报, 1995, 46 (6): 717 ~ 724.
- [3] L ázaro Mar á J, Ibarra Jos éV, Moliner Rafael, et al The release of nitrogen during the combustion of coal chars: the role of volatile matter and surface area [J]. Fuel, 1996, 75 (8): 1 014 ~ 1 024.
- [4] Thomas KMark The release of nitrogen oxides during char combustion [J]. Fuel, 1997, 76 (6): 457 ~ 473.
- [5] Yamashita H, Tomita A. Influence of char surface chemistry on the reduction of nitric oxide with chars [J]. Energy & Fuels, 1993, 7 (1): 85 ~ 89.
- [6] 赵宗彬,李 文,李保庆.氧气对半焦还原  $NO$  反应的作用机理研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30 (5): 484 ~ 487.
- [7] 常 慧,李保庆.  $SO_2$  气氛下半焦负载 Na, Ca, Fe 对  $NO$  - 半焦还原反应的影响 [J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32 (2): 152 ~ 156.
- [8] 严继民,张启元,高敬琮.吸附与凝聚 [M]. 北京:科学出版社, 1986 113 ~ 137.
- [9] 丘纪华.煤粉在热分解过程中比表面积和孔隙结构的变化 [J]. 燃料化学学报, 1994, 22 (3): 316 ~ 320.
- [10] 向银花,王 洋,张建民,等.煤焦气化过程中比表面积和孔容积变化规律及其影响因素研究 [J]. 燃料化学学报, 2002, 30 (2): 108 ~ 112.
- [11] 杨松华,赵杰杰,史占彪.加热速度对煤气化反应性影响的机理 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 1998, 19 (3): 221 ~ 223.
- [12] 陈 萍,唐修义.低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究 [J]. 煤炭学报, 2001, 26 (5): 552 ~ 556.
- [13] 刘寿长,关新新,陈诵英.制备高碳醇 Cu - Fe 系催化剂的比表面积、孔结构和孔径分布 [J]. 分子催化, 1999, 13 (3): 199 ~ 204.