

文章编号: 0253-240X(2005)05-0530-04

热解压力及气氛对神府煤焦化反应活性的影响

范晓雷, 张 薇, 周志杰, 王辅臣, 于遵宏

(华东理工大学 洁净煤技术研究所, 上海 200237)

摘要: 利用加压热重分析仪研究了热解压力和气氛对神府煤焦 CO₂ 气化反应活性的影响。实验表明, 在氮气中, 加压热解导致焦油发生再沉积和再聚合反应, 即焦油的二次反应, 在煤焦颗粒表面上形成二次反应产物层, 其活性很差, 覆盖煤焦微孔的开孔, 影响煤焦的初期气化反应性。氢气中热解, 氢气与煤焦中的碳发生加氢气化反应, 生成甲烷和其他碳氢化合物, 在煤焦颗粒上产生活性位, 对煤焦起到活化作用, 高压加氢热解有利于加氢气化反应和提高产物煤焦的气化反应活性。加氢气化反应可以在一定程度上消除焦油二次反应的负面影响, 并活化煤焦。

关键词: 加压热解; 气化反应活性; 焦油二次反应; 加氢气化

中图分类号: TQ451 文献标识码: A

煤气化主要是由煤的热解和焦的气化二个过程组成, 因焦的气化速率明显低于煤的热解速率, 煤的气化特性主要依赖于煤脱除挥发分后生成焦的气化反应活性^[1,2]。煤焦的气化反应活性与诸多因素有关。文献[3,4]已经确认, 热解过程中温度升高煤焦微观结构向有序化发展而影响煤焦气化反应活性; 文献[1]指出高温下灰分的熔融也是热解温度影响气化速度的原因之一, 热解升温速率的变化也会使煤焦微观结构和孔结构发生变化而影响煤焦的气化反应速率^[1,5,6], 但热解压力和气氛对煤焦气化活性影响的研究还不充分。为此, 本文利用加压热重分析仪考察了热解压力和气氛对神府煤焦气化活性的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料和装置 实验选用神府煤的粒径为 125 μm ~ 180 μm, 其工业、元素分析数据见表 1。实验使用的仪器是美国 Thermo Cahn 公司生产的 Thermax 500 型加压热重分析系统。

表 1 神府煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal

Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{daf}/\%$			
M	A	V	FC	C	H	N	St
10.19	6.50	37.66	62.34	80.53	4.80	0.89	0.37

1.2 煤焦制备及煤焦气化反应 煤样在常压、1.4 MPa、2.8 MPa 和 4.1 MPa 氢气 (>99.999%) 或氮

气 (>99.999%) 下, 以 20 °C/min 升温至 1 000 °C 并停留 15 min 热解制焦。为了消除扩散对煤焦与 CO₂ 气化反应的影响, 石英坩埚预铺垫粒径 > 125 μm 的石英砂, 取约 2 mg 煤焦平铺于石英坩埚开口处, 形成很薄的颗粒床层。系统通 N₂ (>99.999%), 流量为 1.0 L/min, 以 20 °C/min 升至 1 000 °C, 保持温度, 将 N₂ 切换为 CO₂, 维持气体流量不变, 进行气化反应。

1.3 气化活性评价指标 采用宏观气化反应速率 r (s⁻¹) 和气化半反应时间 $t_{0.5}$ (s) 评价气化活性。

$$r = dx_c/dt$$

式中 x_c — 碳转化率 (%), $x_c = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{ash}}$; m_0 — 反应开始时的样品重 (mg); m — 反应过程中任意时刻的样品重 (mg); m_{ash} — 煤焦中灰分质量 (mg)。

气化半反应时间为气化反应进行到碳转化率为 0.5 时所需的时间。

1.4 SEM 和 BET 测试 实验采用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 观测热解压力及气氛的变化对煤焦表面特征的影响。煤焦比表面积用 ASAP2400 自动吸附仪在液氮温度 (-196 °C) 进行测定。

2 实验结果与讨论

2.1 氮气下热解压力对煤焦气化反应性的影响 氮气中不同压力热解所制煤焦的气化反应速率见图 1。热解氮气压力增大明显影响煤焦的 CO₂ 初期反应速率。氮气中加压热解所制煤焦的初始气化反应速率要比常压热解所制煤焦的初始反应速率低约

收稿日期: 2005-03-07; 修回日期: 2005-07-26。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973 计划 2004CB217704)。

作者简介: 范晓雷 (1979-), 男, 吉林人, 硕士研究生, 环境工程。E-mail: fanxl20082002@yahoo.com.cn。

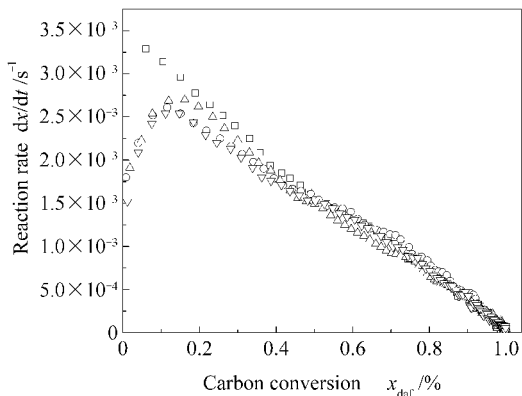


图 1 不同氮气热解压力下煤焦化反应速率

Figure 1 Gasification reaction rates of chars pyrolyzed at different N₂ pressures

□ atmospheric pressure ; ○ 1.4 MPa ;
△ 2.8 MPa ; ▽ 4.1 MPa

50%。随着气化反应的进行, 加压热解焦的气化反应速率逐渐增大, 在转化率约为 11% 时达到最大值, 此后加压热解焦和常压热解焦表现出相似的气化特性。煤在热解过程中脱出挥发性组分和焦油, 增大外压会增加可挥发组分和焦油在煤颗粒中的停留时间, 焦油在压力和温度的作用下发生二次反应, 即焦油的再沉积和再聚合反应。文献[7, 8]表明, 焦油二次反应的产物活性很低, 覆盖于煤焦颗粒表

面, 在气化初期, 气化剂先与焦油二次反应产物发生反应, 使初期气化反应速率明显降低。实验还发现, 焦油二次反应产物形成的惰性层覆盖煤焦表面微孔的开孔。由于煤焦颗粒的孔结构特征与煤焦的气化反应活性存在一定的联系^[5], 因此对煤焦气化反应造成影响。氮气中不同压力热解所制煤焦及相应部分气化焦的 BET 吸附比表面积比较见表 2。吸附测试中, 煤焦原始样品由于数据点不足而无法计算 BET 数值, 而回收样品(吸附测试后, 样品被完全回收)经过部分气化之后, 测试所得的 BET 比表面积明显增加(见表 2)。这证明由二次反应生成的惰性层覆盖煤焦颗粒表面微孔的开孔, 使反应气体分子在气化初期不能进入微孔与微孔壁面上的活性位^[9]接触而发生反应, 加之惰性层的活性很差, 导致加压热解焦的初始气化反应速率明显小于常压热解焦。随着气化反应的进行, 惰性层逐渐被消耗, 反应气体通过逐渐打开的微孔进入颗粒内部, 气体分子可接触的活性面积增大, 煤焦的气化反应速率逐渐增大, 当惰性层完全被消耗后, 加压热解焦就表现出和常压热解焦相似的气化特性。不同热解压力及气氛下所得煤焦颗粒及部分气化焦的扫描电镜照片见图 2。由图 2(a)和图 2(b)可以发现, 氮气下热解压力的升高并没有给煤焦的表现形态带来很大的影

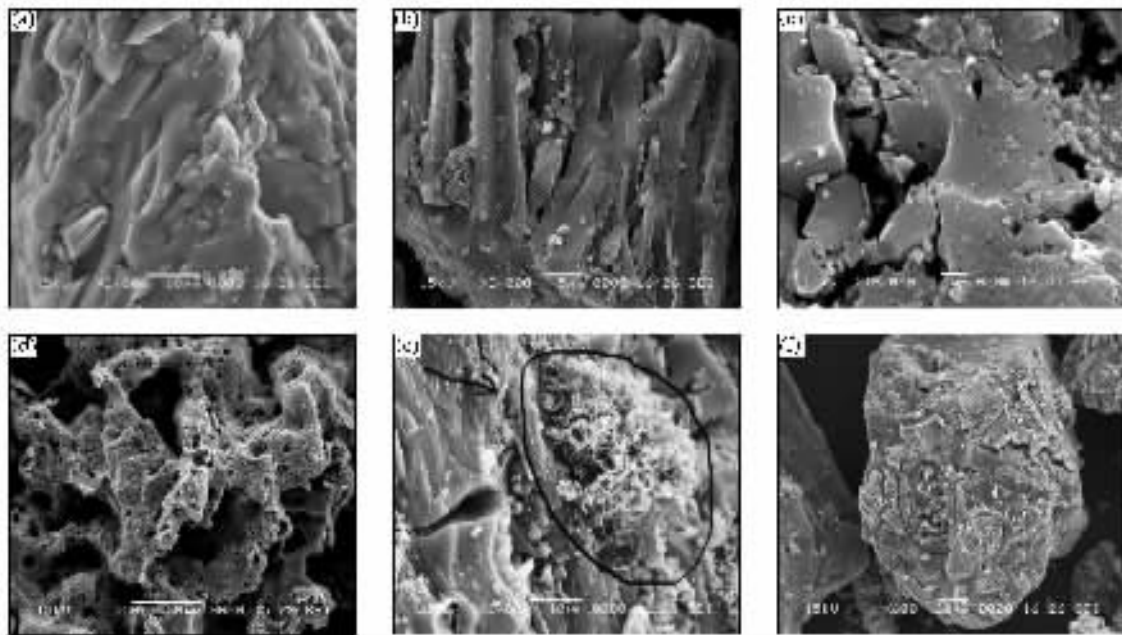


图 2 不同热解气氛及压力下神府煤焦的 SEM 图

Figure 2 SEM analysis of Shenfu chars produced under different pyrolysis atmospheres and pressures

(a) N₂, atmospheric pressure, (b) N₂, 4.1 MPa, (c) N₂, 4.1 MPa, x_c = 8.3%,
(d) N₂, 4.1 MPa, x_c = 87% (e) and (f) H₂, 4.1 MPa

表 2 不同氮气压力下热解及其部分气化焦的 BET 比表面积*

Table 2 BET surface areas of chars (under N₂) and their corresponding partial gasified chars*

Pyrolysis pressure p /MPa	1.4	2.8	4.1
BET of chars A / (cm ² · g ⁻¹)	-	-	-
Carbon conversion w_{daf} /%	8.5	7.2	8.3
BET of gasified chars A / (m ² · g ⁻¹)	98	94	94

* gasification samples recovered from previous analysis

响。图 2(c)和图 2(d)分别为氮气中 4.1 MPa 热解所得煤焦部分气化后的颗粒表现形态。由图 2(c)可以看出,在气化初期,惰性层逐渐被消耗,颗粒表面气孔逐渐显露;图 2(d)则为气化程度很深的煤焦颗粒,煤焦中大部分碳已经参与气化反应而被消耗,残余颗粒为无规则的多孔固体。

2.2 氢气下热解压力对煤焦气化反应性的影响

不同氢气压力下热解所制煤焦的气化反应速率与转化率的关系见图 3。由图 3 可以看出,在氢气中热解,压力增大可以在一定程度上提高产物煤焦的气化反应活性,高压加氢热解所制煤焦(2.8 MPa 和 4.1 MPa)的气化反应活性高于低压加氢热解(常压和 1.4 MPa)所制煤焦。在加氢热解过程中,原煤先脱挥发分生成煤焦,煤焦与氢气发生加氢反应,即加氢反应,生成甲烷和其他碳氢化合物。加氢反应过程中,氢气与煤焦中的碳发生反应,破坏碳结构而留下活性位,活性位在气化反应中更易与气化剂气体分子结合而发生反应。已有的研究表明,随着氢气压力的增大,加氢反应的程度加深^[10],留

下更多的活性位,产物焦的气化反应活性越高。加氢热解所得样品的吸附测试结果见表 3。由表 3 可以看出,随着氢气压力的增加,所得煤焦的 BET 吸附比表面积越大。1.4 MPa 所得煤焦的活性最差,这是由于加压下焦油的二次反应仍然存在,煤焦的气化活性是焦油二次反应和加氢反应相竞争的结果。中等氢气压力下,加氢反应的程度不高,煤焦受到二次反应的负面影响较大,导致其活性较差,压力进一步升高,加氢反应加大,在此过程中二次反应的惰性产物被消耗,煤焦得到活化,气化活性较好。由图 2(e)和图 2(f)可以明显地看出,高压加氢热解所得煤焦的颗粒上有明显的加氢反应留下的痕迹。

表 3 不同氢气压力下热解所得煤焦的 BET 比表面积

Table 3 BET surface areas of chars pyrolyzed at different H₂ pressures

Pyrolysis pressure p /MPa	Normal	1.4	2.8	4.1
BET of chars A / (m ² · g ⁻¹)	255	241	267	337

2.3 热解气氛对煤焦气化反应性的影响

氢气和氮气中热解所制煤焦的半反应时间($t_{0.5}$)与热解压力的关系见图 4。由图 4 可见,在相同的热解压力下,氢气中热解所得煤焦的气化活性明显高于氮气中热解所制煤焦。惰性气氛下,加压热解过程中,焦油二次反应给煤焦气化反应活性带来负面影响,氢气中热解,虽然压力也导致焦油发生二次反应,但是加氢反应在一定程度上消除二次反应的负面影响,活化煤焦,所以在氢气中热解所得煤焦具有较好的气化反应活性。

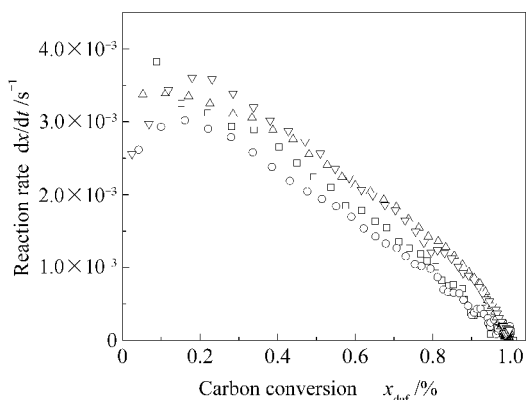


图 3 不同氢气热解压力下煤焦气化反应速率

Figure 3 Gasification reaction rates of chars pyrolyzed at different H₂ pressures legends: see Figure 1

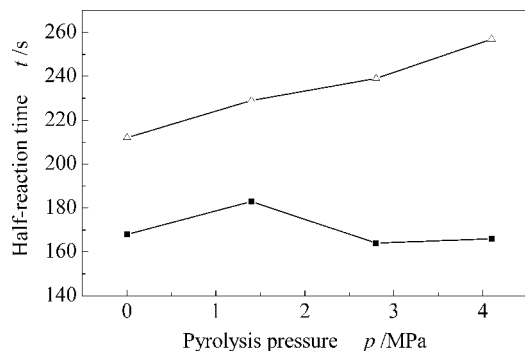


图 4 半反应时间 $t_{0.5}$ 与热解压力的关系

Figure 4 Relationship between Half-reaction time ($t_{0.5}$) and pyrolysis pressure

■ pyrolyzed under hydrogen; △ pyrolyzed under nitrogen

参考文献:

- [1] 唐黎华,张娜,王福明,朱学栋,蒋德军,朱子彬. 助熔剂对煤焦高温气化反应性的影响[J]. 燃料化学学报,2003 ,**31**(3):209-214. (TANG Li-hua , ZHANG Na , WANG Fu-ming , ZHU Xue-dong , JIANG De-jun , ZHU Zi-bin. Effect of fusing agent on gasification reactivity of char at high temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2003 ,**31**(3):209-214.)
- [2] CLOKE M , LESTER E , GIBB W. Characterization of coal with respect to carbon burnout in p. f.-fired boilers[J]. Fuel ,1997 ,**76**(13):1257-1267.
- [3] GALE T K , BARTHOLOMEW C H , FLETCHER T H. Effects of pyrolysis heating rate on intrinsic reactivities of coal chars[J]. Energy Fuels ,1996 ,**10**(3):766-775.
- [4] RUSSELL N V , GIBBINS J R , WILLIAMSON J. Structural ordering in high temperature coal chars and the effect on reactivity[J]. Fuel ,1999 ,**78**(7):803-807.
- [5] CAI H-Y , GÜELL A J , CHATZAKIS I N , LIM J-Y , DUGWELL D R , KANDIYOTI R. Combustion reactivity and morphological change in coal chars : Effect of pyrolysis temperature , heating rate and pressure[J]. Fuel ,1996 ,**75**(1):15-24.
- [6] LU L , KONG C , SAHAJWALLA V , HARRIS D. Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity [J]. Fuel ,2002 ,**81**(9):1215-1225.
- [7] MESSENBÖCK R C , DUGWELL D R , KANDIYOTI R. CO₂ and steam-gasification in a high-pressure wire-mesh reactor : The reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars[J]. Fuel ,1999 ,**78**(7):781-793.
- [8] YEASMIN H , MATHEWS J F , OUYANG S. Rapid devolatilisation of Yalourn brown coal at high pressures and temperatures[J]. Fuel ,1999 ,**78**(1):11-24.
- [9] 李庆峰,房倚天,张建民,王洋,时铭显,孙国纲. 石油焦水蒸气气化过程孔隙结构和气化速率的变化[J]. 燃料化学学报,2004 ,**32**(4):435-439. (LI Qing-feng , FANG Yi-tian , ZHANG Jian-min , WANG Yang , SHI Ming-xian , SUN Guo-gang. Changes of pore structure and gasification activity during steam-gasification of petroleum cok[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2004 ,**32**(4):435-439.)
- [10] 朱子彬,王欣荣,马智华,俞丰,徐志刚,张成芳,黄瀛华. 烟煤快速加氢热解的研究 : I 气氛影响的考察[J]. 燃料化学学报,1996 ,**24**(5):411-415. (ZHU Zi-bin , WANG Xin-rong , MA Zhi-hua , YU Feng , XU Zhi-gang , ZHANG Cheng-fang , HUANG Ying-hua. Study on flash hydro-pyrolysis of bituminous coal : I Effect of atmospheres[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,1996 ,**24**(5):411-415.)

Effects of pyrolysis pressure and atmosphere on gasification reactivity of Shenfu char

FAN Xiao-lei , ZHANG Wei , ZHOU Zhi-jie , WANG Fu-chen , YU Zun-hong

(Institute of Clean Coal Technology , East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 , China)

Abstract : The effects of pyrolysis pressure and atmosphere on the CO₂-gasification reactivity of Shenfu char were investigated by using a pressurized-TGA. It is found that tar redeposition and repolymerization which occur during pressurized-pyrolysis under N₂ , i. e. tar secondary reaction , could influence the initial gasification reactivity of char significantly. The tar cracking product produced by tar secondary reaction would cover the surface of char particle and form a less reactive layer , which could overlay the inlet of micro-pores of char particle to decrease the accessibility of reactant to the reactive sites inside the particle and slow down the initial gasification reactivity of char. Hydro-gasification during hydro-pyrolysis consumes the less reactive layer and the carbonaceous part of chars , which forms more reactive sites on chars. Higher hydrogen pressure is favorable for the hydro-gasification and the increase of chars gasification reactivity. Compared with the pyrolysis under N₂ , hydro-pyrolysis is advantageous to increase the gasification reactivity of chars. Under N₂ atmospere , tar secondary reaction would decrease the reactivity of chars. However , in the case of hydro-pyrolysis , the negative effects brought by tar secondary reaction can be rule out by the activation of the char by the hydrogasification. It is noted that under the experiment conditions used in this study , hydro-pyrolysis is favorable for increasing the gasification reactivity of chars either at atmospheric pressure or at higher pressures.

Key words : pressurized pyrolysis ; gasification reactivity ; tar secondary reaction ; hydro-gasification

Foundation item : Major State Basic Research Development Program of China (973 Program , 2004CB217704).

Author introduction : FAN Xiao-lei (1979-) , male , Graduate student , majoring in environmental engineering.

E-mail : fanxl20082002@ yahoo. com. cn.