

文章编号: 0253-2409(2013)08-0917-05

## 半焦的多循环气化活性及微观结构分析

景旭亮<sup>1,2</sup>, 王志青<sup>1</sup>, 余钟亮<sup>1,2</sup>, 房倚天<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 为了研究工业流化床气化条件下多循环过程中半焦的气化活性及微观结构变化规律, 在快速反应固定床装置上, 对三种不同煤阶的半焦进行了模拟多循环气化。通过残焦质量计算得到了循环次数对半焦碳转化率的影响, 并利用孔隙分析仪和 XRD 分析仪考察了半焦的微观结构变化。结果表明, 随循环次数的增加, 低阶霍林河褐煤半焦的转化率增加, 而神木烟煤和晋城无烟煤半焦的转化率降低。多循环过程中“冷淬”效应的存在使得半焦的 BET 比表面积和微孔比表面积随循环次数呈“山形”趋势变化, 而石墨化结构与转化率的变化趋势一致, 是决定碳转化率变化的决定性因素。

**关键词:** 流化床; 比表面积; 碳微晶结构; 气化活性

**中图分类号:** TQ546 **文献标识码:** A

## Multi-circulated gasification reactivity of coal char and its microstructure analysis

JING Xu-liang<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-qing<sup>1</sup>, YU Zhong-liang<sup>1,2</sup>, FANG Yi-tian<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** To investigate the variation in gasification reactivity and microstructure of char from the multi-circulation fluidized bed gasifier, 3 chars from different rank coals were gasified in a simulated multi-circulated reactor (rapid heating-up fixed bed). The carbon conversion was calculated from the weight of residues, and the structure was analyzed by pore and XRD analyzer. The results show that with the increase of cycle time, the carbon conversion of low rank HLH lignite char increases while that of SM bituminous and JC anthracite chars decrease. The evolutions of BET surface area and micropore area have a peak value with the circulate time. The variation of graphitization is similar with the carbon conversion, which can be considered as the key factor to determine the carbon conversion.

**Key words:** fluidized bed gasifier; surface area; carbon crystalline structure; gasification reactivity

煤气化是煤炭高效洁净利用的重要技术之一。流化床煤气化具有炉内物料均匀、操作温度温和、成本低廉等优点,但在流化床气化过程中,大量未完全转化的小颗粒半焦细粉会被合成气带出,从而造成流化床气化炉的碳转化率较低<sup>[1]</sup>。这部分小颗粒半焦在流化床内的停留时间较短,其含碳量仍然较高,因此,被旋风分离器收集之后,重新返回到气化炉内进行多次循环气化<sup>[2]</sup>。在流化床多循环过程中,半焦颗粒的温度在返料管内有所降低,进入气化炉之后又快速升高,可将这种半焦颗粒温度的波动过程称为“冷淬”。多循环过程中的“冷淬”效应可能导致半焦结构发生一定的变化,同时影响其反应性能。作为煤气化技术的基础,研究半焦细粉的多循环气化反应性对于流化床气化炉的设计和操作具

有重要的指导意义。

热重分析仪是目前最为广泛应用的煤焦反应性测试手段,其具有操作简单、精确度高等优点<sup>[3]</sup>。但是,这种多循环过程中的“冷淬”效应在热重装置上很难实现,而流化床又无法定量的考察循环冷淬次数对其反应性能的影响。因此,实验利用快速反应固定床模拟实现了流化床的多循环过程,考察了多循环过程中冷“淬效”应对半焦反应性能和微观结构的影响,从而为半焦的循环气化提供一定的理论基础。

### 1 实验部分

#### 1.1 半焦样品的制备

选取中国科学院山西煤炭化学研究所灰熔聚循环流化床常用的三种不同煤阶的原煤作为实验样

收稿日期: 2013-04-29; 修回日期: 2013-06-17。

基金项目: 国家自然科学基金(21106173); 山西省自然科学基金(2013021007-2); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA07050100); 中国科学院山西煤炭化学研究所青年人才基金(2011SQNRC)。

联系作者: 房倚天, 研究员, Tel/Fax: 0351-2021137, E-mail: fyt@sxicc.ac.cn。

品:霍林河褐煤(HLH)、神木烟煤(SM)、晋城无烟煤(JC)。各煤焦样品的制备在快速热解固定床<sup>[4]</sup>上制得。反应前,装有10 g原煤样品的吊篮置于反应器的冷端,反应器在150 mL/min N<sub>2</sub>气氛下以10 °C/min的升温速率加热至设定温度。待温度恒定之后,将吊篮快速落下至恒温区,热解开始反应。反应30 min之后,将吊篮重新拉到反应器冷端,使

其在N<sub>2</sub>气氛下冷却到室温。热解制焦的具体条件为:900 °C、常压、样品的加热速率150 °C/s。表1为三种半焦的工业分析和元素分析。由表1可知,三种半焦的挥发分含量已经降低至1%左右,即残余挥发分对气化反应性的影响基本可以忽略不计。此外,同一温度下热解,可以消除热解条件对煤焦气化反应性的影响。

表1 半焦样品的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of char samples

Sample	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				
	V	M	A	FC	C	H	O*	N	S <sub>t</sub>
HLH	1.54	1.01	33.51	63.94	59.70	0.99	2.89	0.49	1.41
SM	1.00	0.86	17.35	80.79	76.74	0.93	2.99	0.60	0.53
JC	1.02	0.68	24.71	73.59	70.43	0.89	2.03	0.56	0.70

\* : by difference

## 1.2 半焦的多循环气化

样品的多循环CO<sub>2</sub>气化实验在快速反应固定床上进行。该装置与快速热解固定床类似,主要由加热系统、升降系统、进气系统和控温系统组成,其装置示意图见图1。其中,升降系统主要由磁铁、不锈钢管和吊丝组成,具有快速平稳升降和密封效果好等优点。实验开始前,装有50 mg煤焦样品的石英吊篮位于反应管下端的冷却区域,待到达反应温度后,将吊篮快速提升至恒温区开始反应。气化反应过程中的CO<sub>2</sub>流量为500 mL/min。无循环过程的总反应时间为3 000 s,反应结束后,将吊篮落回至冷端,待样品冷却后,打开密封螺帽,取出称量残余物质量,计算转化率,残焦记做XX-3000-0。其中,XX代表煤焦样品的种类,3000为反应时间,0表示无循环次数。这种无循环的气化过程与普通的热重技术较为类似。

多循环过程中,煤焦反应600 s之后,将吊篮快速降落到冷端,冷却600 s后再提升至高温区反应,如此反复5次,使样品经历5次循环冷却过程。此残焦样品记做XX-600-5,其中,600为每一循环过程中的反应时间,5为循环次数。与此类似,分别制取XX-300-10和XX-200-15样品,其每一循环过程中的反应时间分别为300和200 s,循环次数分别为10和15次。特别值得注意的是,上述三种样品在恒温区的总反应时间始终为3 000 s,与无循环气化的样品总反应时间相等。由此可以对比分析得到循环冷却次数对半焦转化率和微观结构的影响。

残留半焦的转化率 $x$ 以无水无灰基固定碳为基准<sup>[5]</sup>,由式(1)计算得到:

$$x = \frac{m_0 - m_0(M + V) - m_t}{m_0(1 - A - M - V)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $m_0$ 为样品气化前的质量, $m_t$ 为 $t$ 时刻样品的质量, $M$ 、 $V$ 、 $A$ 分别为焦样中水分、挥发分和灰分的质量分数。

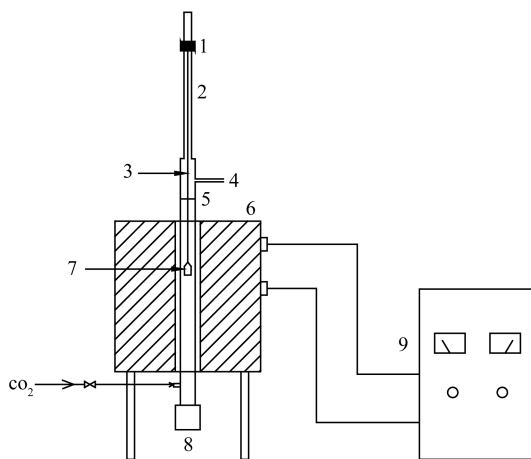


图1 快速反应固定床装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the rapid heating-up fixed bed reactor

- 1: magnet; 2: stainless tube; 3: stainless rod; 4: gas outlet;  
5: alumina tube; 6: furnace; 7: quartz crucible;  
8: seal nut; 9: temperature controller

## 1.3 样品的表征

以N<sub>2</sub>为吸附质,在-196 °C条件下,利用Trista 3000吸附仪对半焦样品的孔结构进行了分析。同时,利用RIGAKU D/max-rB X射线粉末衍射仪对半焦的石墨化结构进行了分析。选用的测定条件为,Cu靶辐射、管电压40 kV、管电流100 mA、扫描

步速 5°/min、10° ~ 80° 扫描。利用晶面间距  $d_{002}$  值来研究多循环过程中煤焦的石墨化变化, 其值由布拉格<sup>[6]</sup>公式求得:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (2)$$

式中:  $\lambda$  为 X 射线波长, 取 0.151 178 nm;  $\theta_{002}$  为 002 峰的衍射角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多循环过程对碳转化率的影响

图 2 为 900 ~ 1 050 °C 条件下, 三种煤焦的碳转化率随循环次数的变化。由图 2 可知, 对于 HLH 褐煤半焦, 900 °C 条件下无循环气化 3 000 s 之后的碳转化率为 56.8%; 当总反应时间保持不变, 循环次数逐渐增加时, 碳转化率分别为 58.0%、60.4% 和 61.2%, 即每循环 5 次, 转化率提高 1.0% ~ 1.5%。950 °C 条件下的转化率变化趋势与 900 °C 的结果基本一致。这可能是由于低阶 HLH 褐煤半焦的气化反应所需温度较低, 炽热的半焦颗粒在脱离反应区之后还会发生一定程度的反应; 同时, 样品进入高温反应区之后达到反应温度所需时间较短, 从而导致 HLH 半焦的有效反应时间延长, 碳转化率提高。这说明对于低阶 HLH 褐煤而言, 流化床气化炉多循环过程对其转化率的提高具有一定的促进作用。

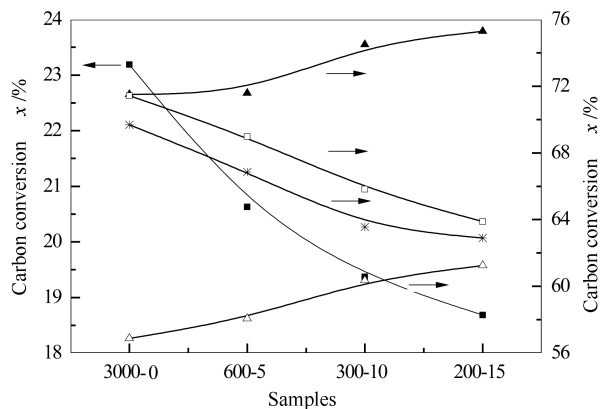


图 2 多循环过程中半焦的碳转化率

Figure 2 Carbon conversion of multi-circulated char samples

▲: HLH-950 °C; △: HLH-900 °C; ※: SM-950 °C;  
■: JC-950 °C; □: JC-1 050 °C

对于 SM 烟煤和 JC 无烟煤, 其转化率随循环次数的变化趋势与 HLH 褐煤相反。其中, 950 °C 条件下, 随循环次数的增加, SM 半焦的碳转化率分别为 69.7%、66.9%、63.6%、62.9%, JC 半焦的转化率分别为 23.2%、20.6%、19.4%、18.7%。这可能是由于这两种半焦的气化反应初始温度较高, 样品脱离反应区之后立即停止反应; 而重新进入反应区之后, 达到反应温度需要一定的时间, 从而使得有效反应时间缩短, 碳转化率降低。1 050 °C 条件下 JC-3000-0 的碳转化率与 950 °C 条件下 HLH-3000-0 的碳转化率相当, 即 JC 半焦在 1 050 °C 条件下的反应速率与 HLH 半焦 950 °C 条件下的反应速率一致。但是, 与 HLH 半焦不同的是, JC 半焦的碳转化率仍然随循环次数的增加而降低。这说明前面基于有效时间的假设并不成立。不同煤阶半焦的微观结构在多循环冷淬过程中可能发生了一定程度的变化, 从而导致其转化率呈不同趋势变化。

### 2.2 孔结构的变化

表 2 为三种原始半焦的微观结构分析结果。由表 2 可知, 随着煤阶的升高, 半焦的 BET 比表面积和微孔比表面积逐渐减小, 这与图 2 所示的 950 °C 条件下反应 3 000 s 之后的碳转化率基本一致。图 3 为 950 °C 条件下, 三种半焦的 BET 比表面积和微孔比表面积随循环次数的变化。由图 3(a) 可知, 无循环条件下反应 3 000 s 之后, SM 烟煤半焦的 BET 比表面积达到最大 (367.8 m<sup>2</sup>/g), 其次为 JC 无烟煤和 HLH 褐煤 (186.9 和 141.3 m<sup>2</sup>/g)。这主要是由于在气化过程中, 比表面积随转化率呈“山形”趋势变化<sup>[7]</sup>。原始 HLH 煤焦的 BET 比表面积明显高于其他两种半焦, 达到最大比表面积所需时间较短, 反应 3 000 s 之后的转化率已经较高, 其比表面积变化可能已经到达下降阶段, 因此, 其比表面积降低至最小。SM 半焦的初始 BET 比表面积较小, 反应 3 000 s 之后的比表面积可能刚好到达峰值, 或者位于峰值附近。JC 半焦的初始比表面积最低, 此温度下反应 3 000 s 之后的转化率很低, 其比表面积可能还处于增长的初期阶段。

表 2 原始半焦的孔结构和石墨化结构

Table 2 Pore structure and carbon crystalline structure of coal chars

Sample	BET surface area	Micropore area	Interplanar distance
	A/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$d_{002}$ / nm
HLH	67.8	42.2	0.410 5
SM	12.9	2.1	0.400 3
JC	5.5	-	0.385 1

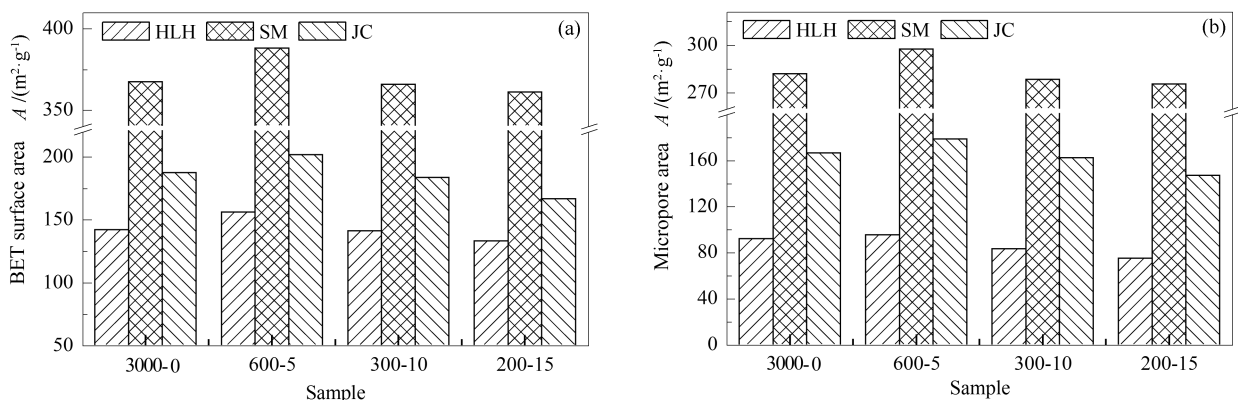


图3 多循环过程中半焦 BET 比表面积和微孔比表面积的变化

Figure 3 Variation of BET surface area and micropore area of multi-circulated char samples

(a): BET surface area; (b): micropore area

由图3(b)可知,反应3 000 s之后,三种煤焦的微孔比表面积略小于 BET 比表面积,其大小与 BET 比表面积顺序一致。对于高阶 JC 无烟煤,反应3000s之后的微孔比表面积高达  $1.66 \text{ m}^2/\text{g}$ ,占 BET 比表面积的90%左右,这说明  $\text{CO}_2$  气化以产生微孔为主<sup>[8]</sup>。

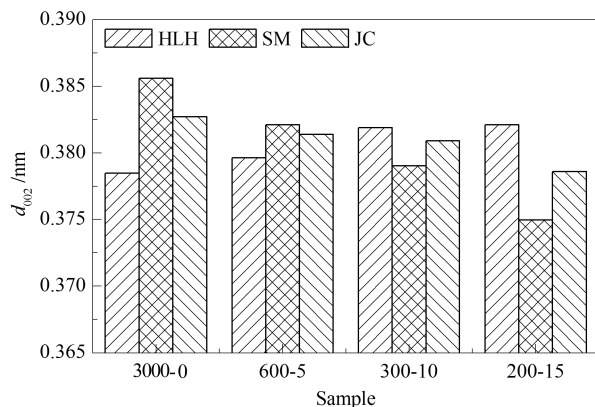
但从图3还可知,三种半焦的 BET 比表面积和微孔比表面积均在循环次数为5时达到最大值。这可能是由于半焦中存在一些封闭的孔隙结构,这些封闭的孔隙结构在缓慢气化过程中很难被打开,而多循环过程中的冷淬效应使得这部分孔隙结构得以打开。这部分未打开的封闭孔既有微孔,也有中孔和大孔,因此, BET 比表面积和微孔比表面积均有所增加。当循环次数继续增加时,已经存在的孔结构在冷淬效应的影响下可能会发生一定程度的合并和坍塌,从而导致微孔比表面积和 BET 比表面积呈减小趋势。

大量的研究表明,煤焦的气化反应性与其比表面积之间有着良好的关系。李庆峰等<sup>[9]</sup>研究发现,在水蒸气和  $\text{CO}_2$  气氛下,石油焦的比气化反应速率随有效比表面积的增加而增加。朱子彬等<sup>[10]</sup>研究得到,在  $1\ 100 \sim 1\ 500 \text{ }^\circ\text{C}$  的高温气化,微孔比表面积越大,气化反应速率越高。但从图2和图3得到,随循环冷淬次数的增加,碳转化率呈单调增加或降低趋势,而 BET 比表面积和微孔比表面积呈“山形”趋势变化。这说明在多循环过程中,孔结构并不是决定半焦转化率变化的主要因素。

### 2.3 石墨化结构的变化

煤焦的石墨化程度也被认为是影响煤焦气化反应性的主要因素之一。其中,  $d_{002}$  反映了煤焦的晶面间距,其值越小,晶格化结构越好,石墨化程度越

高<sup>[6]</sup>。由表2可知,随着煤阶的升高,煤焦的  $d_{002}$  值减小,石墨化程度增加<sup>[11]</sup>。图4为  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下,三种煤焦多循环过程中的  $d_{002}$  值变化。由图4可知,反应3 000 s之后,HLH 煤焦的  $d_{002}$  值降低至最小。这主要是由于部分气化煤焦的石墨化程度与碳转化率有关<sup>[12]</sup>。前面已经得到,HLH 煤焦在此温度下的反应性最好,转化率最高,因此,其  $d_{002}$  变化幅度最大;JC 煤焦的转化率最低,  $d_{002}$  值与原始煤焦相差不大。

图4 多循环过程中半焦  $d_{002}$  值的变化Figure 4 Variation of  $d_{002}$  values of multi-circulated coal chars

由图4还可知,随着循环次数的增加,HLH 煤焦的  $d_{002}$  值增加,石墨化程度降低。对于 SM 烟煤和 JC 无烟煤半焦,其  $d_{002}$  值降低,石墨化程度增加。这可能是由于石墨化程度随冷淬次数的变化趋势与比表面积随碳转化率的变化趋势较为类似:当初始比表面积较小时,比表面积随转化率先增加后降低;而当初始比表面积较大时,其比表面积随转化率单调降低<sup>[7]</sup>。HLH 煤焦的初始  $d_{002}$  值最大,石墨化程度最低,冷淬过程中剧烈的温度波动首先使得某些

晶格化程度不高的碳微晶结构发生合并,导致煤焦的晶面间距增加,石墨化程度降低。而SM烟煤和JC无烟煤半焦的初始 $d_{002}$ 值较小,石墨化程度较高,冷淬过程中温度的波动只会使其碳微晶结构发生收缩,从而导致晶面间距减小,石墨化程度增加<sup>[13]</sup>。

结合图2所示的碳转化率变化趋势可以看出,随着多循环冷淬次数的增加,HLH褐煤半焦的石墨化程度降低,碳转化率增加;而对于其他两种半焦,其石墨化程度增加,碳转化率降低。此外,HLH半焦的 $d_{002}$ 增加幅度随循环冷淬次数的增加而逐渐降低,这也与碳转化率变化趋势一致。由此说明,多循环过程中煤焦的石墨化结构可能是决定其碳转化率变化趋势的主要原因。

### 参考文献

- [1] JING X L, WANG Z Q, YU Z L, ZHANG Q, LI C Y, FANG Y T. Experimental and kinetic investigations of CO<sub>2</sub> gasification of fine chars separated from a pilot-scale fluidized-bed gasifier [J]. *Energy Fuels*, 2013, **27**(5): 2422-2430.
- [2] VÁRHEGYI G, SEBESTYÉN Z, CZÉGENY Z, LEZSOVITS F, KÖNCZÖL S. Combustion kinetics of biomass materials in the kinetic regime[J]. *Energy Fuels*, 2012, **26**(2): 1323-1335.
- [3] MONDAL P, DANG G S, GARG M O. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications-Recent developments [J]. *Fuel Process Technol*, 2011, **92**(8): 1395-1410.
- [4] REN H J, ZHANG Y Q, FANG Y T, WANG Y. Co-gasification behavior of meat and bone meal char and coal char[J]. *Fuel Process Technol*, 2011, **92**(3): 298-307.
- [5] 张林仙,黄戒介,房倚天,王洋. 中国无烟煤焦化活性的研究—水蒸气与二氧化碳气化活性的比较[J]. *燃料化学学报*, 2006, **34**(3): 265-269.  
(ZHNAG Lin-xian, HUANG Jie-jie, FANG Yi-tian, WANG Yang. Study on reactivity of Chinese anthracite chars gasification—comparison of reactivity between steam and CO<sub>2</sub> gasification[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, **34**(3): 265-269.)
- [6] WU S Y, GU J, ZHANG X, WU Y Q, GAO J S. Variation of carbon crystalline structures and CO<sub>2</sub> gasification reactivity of Shenfu coal chars at elevated temperatures[J]. *Energy Fuels*, 2008, **22**(1): 199-206.
- [7] OCHOA J, CASSANELLO M, BONELLI P, CUKIERMAN A. CO<sub>2</sub> gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization[J]. *Fuel Process Technol*, 2001, **74**(3): 161-176.
- [8] 黄艳琴,苏德仁,阴秀丽,吴剑之,马隆龙. 木粉焦CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O气化过程中孔结构及反应性的变化[J]. *燃料化学学报*, 2011, **39**(6): 432-437.  
(HUANG Yan-qin, SU De-ren, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi, MA Long-long. Changes of pore structure and reactivity during CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O gasification of fir char[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, **39**(6): 432-437.)
- [9] 李庆峰,房倚天,张建民,王洋,时铭显,孙国刚. 气化活性与孔比表面积的关系[J]. *煤炭转化*, 2003, **26**(3): 45-48.  
(LI Qing-feng, FANG Yi-tian, ZHANG Jian-min, WANG Yang, SHI Ming-xian, SUN Guo-gang. Relationship of gasification activity and pore structure[J]. *Coal Conversion*, 2003, **26**(3): 45-48.)
- [10] 朱子彬,马智华,林石英,平户瑞穗,堀尾正鞆. 高温下煤焦气化反应特性(II): 细孔构造对煤焦气化反应的影响[J]. *化工学报*, 1994, **45**(2): 155-161.  
(ZHU Zi-bin, MA Zhi-hua, LIN Shi-ying, MITSUHO H, MASAYUKI H. Characteristics of coal char gasification at high temperature(II): The effect of pore structure on coal char gasification[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 1994, **45**(2): 155-161.)
- [11] WANG B, SUN L S, SU S, XIANG J, HU S, FEI H. Char structural evolution during pyrolysis and its influence on combustion reactivity in air and oxy-fuel conditions[J]. *Energy Fuels*, 2012, **26**(3): 1565-1574.
- [12] BLANCO LÓPEZ M C, MARTÍNEZ-ALONSO A, TASCÓN J M D. N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on activated carbon fibres prepared from Nomex chars[J]. *Carbon*, 2000, **38**(8): 1177-1182.
- [13] 赵冰,周志杰,丁路,于广锁. 快速热处理石油焦与煤的微观结构变化及气化活性分析[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(1): 40-45.  
(ZHAO Bing, ZHOU Zhi-jie, DING Lu, YU Guang-suo. Changes in the microstructure and gasification reactivity of petroleum coke and coal samples after rapid pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, **41**(1): 40-45.)

### 3 结 论

利用快速反应固定床模拟实现了流化床气化过程中的多循环过程,考察了多循环过程中的“冷淬”效应对半焦结构和反应性的影响。研究表明,在总反应时间不变的条件下,随循环冷淬次数的增加,低阶HLH褐煤半焦的转化率增加,而SM烟煤和JC无烟煤半焦的转化率却降低。三种半焦的BET比表面积和微孔比表面积随循环次数的增加呈“山形”趋势变化,但孔结构并不是影响碳转化率变化的主要因素。随循环冷淬次数的增加,低阶HLH褐煤的石墨化程度降低,而SM烟煤和JC无烟煤半焦的石墨化程度增加。多循环过程中石墨化结构是决定其转化率变化的决定性因素。