

李燕,万凯迪,章康,等. 裂解温度对煤粉裂解特性影响的模型预测和实验研究[J]. 煤炭学报,2017,42(7):1870-1876. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1292

Li Yan, Wan Kaidi, Zhang Kang, et al. Model prediction and experimental research of pyrolysis temperature influence on coal pyrolysis characteristics[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(7):1870-1876. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1292

裂解温度对煤粉裂解特性影响的模型预测和实验研究

李 燕^{1,2}, 万凯迪², 章 康², 王智化², 岑可法²

(1. 神华国华(北京)电力研究院有限公司, 北京 100025; 2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:裂解温度是影响煤粉裂解特性的主要因素之一,采用CPD模型对裂解产品的分布进行预测,计算结果表明,CPD模型对煤粉裂解产物分布的预测具有一定的准确性,可以根据煤质特性参数初步判断煤粉一次裂解产品的产率。通过固定床裂解炉,采用快速升温的方式对煤粉进行裂解,研究了500~1 000℃裂解终温对我国典型的烟煤和褐煤裂解特性的影响。研究表明,裂解终温越高,裂解气产量越高,剩余固体质量越少;经过500℃和1 000℃的裂解,神华烟煤和宝日希勒褐煤挥发分析出量分别增加301.48 mL/g和347.82 mL/g,固体失重率分别增加12.49%和15.35%。因裂解气各组分的产生机理不同,裂解气中H₂, CH₄和CO的产量随裂解温度的升高而升高,CO₂的产量随裂解温度的升高而降低。

关键词:煤粉裂解;裂解终温;产物分布;裂解气成分;CPD模型

中图分类号:TQ530.2 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2017)07-1870-07

Model prediction and experimental research of pyrolysis temperature influence on coal pyrolysis characteristics

LI Yan^{1,2}, WAN Kai-di², ZHANG Kang², WANG Zhi-hua², CEN Ke-fa²

(1. Shenhua Guohua (Beijing) Electric Power Research Institute Co., Ltd., Beijing 100025, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Temperature is one of the main factors affecting coal pyrolysis characteristics. The CPD model was adopted to predict the pyrolysis products distribution in this study. Calculations show that the CPD model was practicable and the yield of each product generated during the primary pyrolysis process could be assessed by the proximate and ultimate parameters of coal. Research on the influence of temperature (from 500℃ to 1 000℃) on the pyrolysis characteristics of typical domestic bituminite and lignite was conducted through a fixed bed pyrolysis furnace with rapid heating. Results indicated that the higher the terminal pyrolysis temperature, the higher yield of the gaseous product while the less solid product remained. After being pyrolysed at 500℃ and 1 000℃, the leached volatile of Shenhua bituminite and Baorixile lignite increased by 301.48 mL/g and 347.82 mL/g respectively, and the weight loss ratio of solid specimens increased by 12.49% and 15.35%. Due to the different engendering mechanisms, the yield of H₂, CH₄ and CO in gaseous product increased with the rise of pyrolysis temperature, while CO₂ decreased.

Key words: coal pyrolysis; pyrolysis temperature; products distribution; components of pyrolytic gas; CPD model

煤裂解是包括煤气化、液化、燃烧和干馏在内的煤热化学加工的基础,裂解条件如煤种、压力、温度、升温速率和气氛不仅影响着裂解产物的分布,而且决定着固体产物的理化结构以及气相和液相产物的组成,从而影响着煤转化的反应性能^[1]。因此,研究煤的裂解反应特性并使之模型化一直是煤化学研究的热点。

围绕煤的裂解反应机理而发展起来的各种预测模型在煤裂解机理及裂解产物分布等方面得到广泛的关注和应用。C. A. Heidenreich 等^[2]发现活化能分布模型在预测裂解温度对煤裂解特性的影响和剩余挥发分含量方面具有较高的准确性。随现代分析仪器的的发展,采用 Py-FIMS,¹³C-NMR, TG-FTIR 等技术对煤结构的逐步深入的研究,发展出一些以煤结构为基础的裂解模型,如蒸发与交联模型(FG-DVC)、FLASHCHAIN 模型及化学渗透脱挥发分模型(CPD 模型),这些模型都是用简化的煤化学和网络统计学来描述焦油前驱体的生成^[3-4]。我国煤炭储量巨大、煤质多变、成分复杂,利用煤的裂解模型预测煤种变化和工艺条件变化等对煤裂解特性的影响,可以极大地提高研究效率。

国内外学者对煤炭的裂解特性已开展了大量的实验研究,研究手段主要有微观机理实验、反应动力学分析以及工程实践等。微观机理实验和反应动力学分析主要在热分析反应器上进行^[5-7], Caterina Frau 等^[8]通过热重方法对褐煤、亚烟煤和烟煤等不同煤阶煤种的裂解特性进行了对比,发现褐煤和亚烟

煤的裂解特性较好,分别在 478 °C 和 453 °C 时达到失重峰值,而烟煤没有出现明显的失重峰。煤粉在锅炉中燃烧时的升温速率一般在 10⁴ °C/s 级^[9],采用热分析装置煤粉的升温速率通常在 10~10² °C/min 级别^[10],相对煤粉裂解的实际升温速率较慢,因此有许多学者采用快速裂解仪模拟煤粉的快速升温裂解过程,研究升温速率对煤粉裂解特性的影响^[11-12]。Lu 等^[13]通过快速升温炉和 TG-MS 联用,研究了神府烟煤和遵义无烟煤裂解产物的分布,结果表明,慢速升温条件下煤焦产率比高于快速升温下煤焦的产率。

但是,这些研究手段都是通过程序控温对煤粉加热,与煤粉在裂解炉中的实际裂解升温状态存在的差异较大。本文通过固定床裂解炉进行实验,使得进入裂解炉的煤粉从常温快速升高至裂解终温,模拟煤粉进入裂解炉后的真实升温状态,研究裂解终温对煤粉裂解特性的影响。同时采用 CPD 模型对煤裂解产物的分布进行预测,通过模型计算与实验结果的对比较证模型对煤粉快速裂解稳态结果预测的准确性。

1 研究方法

1.1 实验样品

选取神华煤(SH)、宝日希勒煤(BRXL)为研究对象,分别属于我国典型的烟煤和褐煤,实验煤种的煤质分析见表 1,其中氧元素的含量通过差减法计算得出。空气干燥条件下的原煤使用风扇磨磨至细粉,筛取粒径 75 μm 以下的煤粉,在 105 °C 条件下干燥 2 h 后进行裂解实验。

表 1 实验煤种工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Shenhua bituminite and Baorixile lignite

| 煤种 | 工业分析/% | | | | | $Q_{\text{net,ad}}/$ (J · g ⁻¹) | 元素分析/% | | | | |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | M_{ad} | A_{ad} | V_{ad} | FC_{ad} | M_{ar} | | C_{ad} | H_{ad} | N_{ad} | $S_{\text{t,ad}}$ | O_{ad} |
| SH | 5.19 | 22.44 | 27.08 | 45.29 | 13.41 | 22 831 | 57.81 | 4.01 | 0.95 | 0.32 | 9.28 |
| BRXL | 8.68 | 9.59 | 34.60 | 47.13 | 32.48 | 22 499 | 58.26 | 4.83 | 1.08 | 0.23 | 10.29 |

1.2 CPD 模型预测方法

裂解特性的预测采用 CPD 模型,模型中用到的煤结构参数包括:团簇总分子量(MW_{cl})、侧链总分子量(MW_{s})、团簇中总的结合键数(p_0)、配位数($\sigma+1$)以及煤焦的桥键数(c_0),各参数因煤而异。煤的结构参数利用模型的数据库,以原煤的工业分析和元素分析为自变量,通过改进的二次方程回归处理得到^[14]:

$$y = c_1 + c_2 X_C + c_3 X_C^2 + c_4 X_H + c_5 X_H^2 + c_6 X_O + c_7 X_O^2 + c_8 X_{VM} + c_9 X_{VM}^2$$

式中, X_C, X_H, X_O, X_{VM} 分别表示煤中碳、氢、氧和挥发

分的干燥无灰基含量; $y = MW_{\text{s}}, MW_{\text{cl}}, \sigma+1, p_0$ 。

该二次方程对高阶煤和低阶煤均具有适用性,拟合公式中的系数通过 NCSS 数据处理包以 Levenberg-Marquardt 非线性最小二乘法计算得到,不同结构参数的拟合系数见表 2。

在 Watt 等在沉降炉中进行的快速升温(升温速率高于 10⁴ K/s)裂解实验和 Sandia 国家实验室的裂解实验的基础上发展出了桥键数 c_0 的拟合公式^[14]:

$$c_0 = \min[0.36, \max\{(0.118X_C - 10.1), 0\}] + \min[0.15, \max\{(0.014X_O - 0.175), 0\}]$$

式中, X_0 和 X_c 代表原煤中氧和碳的干燥无灰基含量。

CPD 模型用到的 9 个动力学常数对各种煤是通用的, 见表 3。

表 2 改进的二次方程拟合相关系数

Table 2 Fitting correlation coefficients of modified quadratic equation

| 系数 | MW_{δ} | MW_{cl} | p_0 | $\sigma+1$ | 系数 | MW_{δ} | MW_{cl} | p_0 | $\sigma+1$ |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| c_1 | 4.220×10^2 | 1.301×10^3 | 4.898×10^{-1} | -5.2105×10^1 | c_6 | 1.154×10^0 | -1.007×10^1 | 7.052×10^{-3} | -1.6567×10^{-1} |
| c_2 | -8.647×10^0 | 1.639×10^1 | -9.816×10^{-3} | 1.6387×10^0 | c_7 | -4.340×10^{-2} | 7.608×10^{-2} | 2.192×10^{-4} | 4.0956×10^{-3} |
| c_3 | 4.639×10^{-2} | -1.875×10^{-1} | 1.330×10^{-4} | -1.0755×10^{-2} | c_8 | 5.568×10^{-1} | 1.360×10^0 | -1.105×10^{-2} | 9.2610×10^{-3} |
| c_4 | -8.473×10^0 | -4.548×10^2 | 1.555×10^{-1} | -1.2369×10^0 | c_9 | -6.546×10^{-3} | -3.136×10^{-2} | 1.009×10^{-4} | -8.2672×10^{-5} |
| c_5 | 1.182×10^0 | 5.171×10^1 | -2.439×10^{-2} | 9.3194×10^{-2} | | | | | |

表 3 煤裂解的 CPD 模型动力学参数^[15-17]

Table 3 Kinetic parameters of coal pyrolysis in CPD model^[15-17]

| 动力学参数 | 描述 | 单位 | 值 |
|-------------|--|----------|----------------------|
| E_b | Activation energy for bridge breaking | kJ/mol | 231.9 |
| A_b | Frequency factor for bridge breaking | s^{-1} | 2.6×10^{15} |
| σ_b | Standard deviation in the bridge-breaking activation energy | kJ/mol | 7.5 |
| E_g | Activation energy for gas formation | kJ/mol | 288.9 |
| A_g | Frequency factor for gas release | s^{-1} | 3.0×10^{15} |
| σ_g | Standard deviation in the gas release activation energy | kJ/mol | 33.9 |
| ρ' | Kinetic ratio of bridge breaking to char bridge formation (k_{δ}/k_c) | — | 0.9 |
| E_{cross} | Activation energy for cross-linking | kJ/mol | 272.1 |
| A_{cross} | Frequency factor for cross-linking | s^{-1} | 3.0×10^{15} |

1.3 实验方法

煤粉的挥发分析出特性实验在固定床裂解炉系统中进行, 反应系统由配气系统、程序升温固定床裂解炉、气体冷却装置、排水测量装置以及气体组分分析设备组成, 实验系统如图 1 所示。

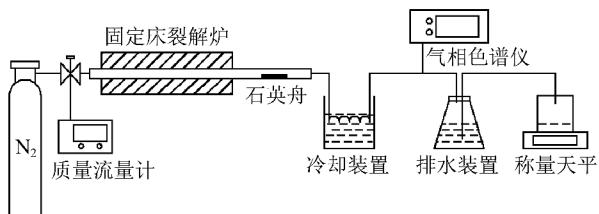


图 1 煤粉裂解挥发分析出特性实验系统

Fig. 1 Schematic diagram of experimental coal pyrolysis system

首先将盛装 3.5 g 干燥煤样的石英舟置于石英管右端固定位置, 石英舟长度 0.2 m, 石英管长度 1.4 m, 内径 0.05 m。裂解炉加热前通入 500 mL/min N_2 对石英管以及煤样表面吹扫 2 h。为了模拟煤粉在裂解炉中的裂解过程, 本实验采用快速加热方式进行裂解。裂解终温设置为 500 ~ 1 000 $^{\circ}C$, 裂解炉以 5 $^{\circ}C/min$ 的升温速率加热至指定裂解终温, 关闭 N_2 , 然后将石英管右段连同石英舟一起迅速推送至石英管中段恒温区(恒温区长度 0.3 m)进行裂解, 保持

20 min。裂解气从石英管右侧析出, 冷却至室温后通过排水法测量裂解气产量。

在分析裂解气组分的过程中, 使用 Ar 作为载气将裂解气带出, 裂解气使用集气袋采集, 通过 Agilent Micro GC 490 进行组分测量。测量过程中, 通道 1 色谱柱温度设置为 120 $^{\circ}C$, 通道 2 和通道 3 色谱柱温度均设置为 80 $^{\circ}C$, 3 个通道的色谱柱压力均为 80.0 kPa。

2 研究结果与讨论

2.1 裂解温度对裂解产物分布的影响

2.1.1 裂解产物分布的计算结果

一般地, 随裂解终温的升高, 裂解半焦产率降低, 焦油产率先升高后降低, 裂解气的产率持续升高, 裂解产物的组分也随温度发生变化。本文重点研究高中低不同终温对不同煤阶煤种裂解特性的影响。通过 CPD 模型的计算得到的神华煤、宝日希勒煤的煤质结构参数见表 4。

对神华煤和宝日希勒煤在 500 ~ 1 000 $^{\circ}C$ 的裂解产物分布进行模拟计算, CPD 模型计算得到的煤粉裂解产物分布如图 2 所示。在模拟结果中, 焦油成分是指常温下成液态的产物, 一般碳含量在 C_5 以上。

表4 基于CPD模型计算的煤结构参数
Table 4 Calculated coal structure parameters
based on CPD model

| 结构参数 | SH | BRXL |
|------------|-------|-------|
| MW_8 | 35.9 | 43.9 |
| MW_{cl} | 372.1 | 538.3 |
| p_0 | 0.522 | 0.371 |
| $\sigma+1$ | 4.96 | 4.92 |
| c_0 | 0.004 | 0.018 |

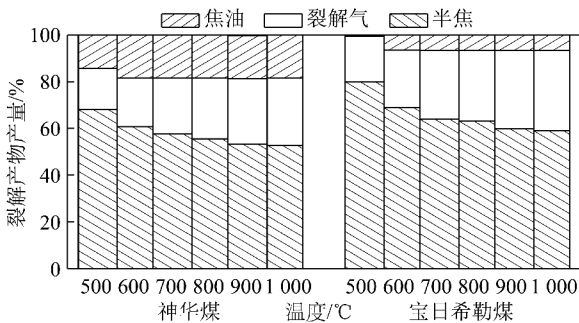


图2 基于CPD模型计算的裂解产物分布

Fig. 2 Products distribution of coal pyrolysis calculated by CPD model

煤样在 300 ~ 550 °C 发生大分子侧链和基团的断裂,形成胶质体,结焦过程中胶质体内发生激烈的分解和解聚,初次焦油几乎全部在该温度段析出^[18]。煤焦油的析出温度和析出量与煤种的含油率、挥发分和活性组分含量(包括镜质组、半镜质组和壳质组等)等有关^[19],因煤而异;邓靖等^[20]在对内蒙古褐煤的热解产物的分布研究中发现焦油的收率先升高后降低,在 550 °C 达到最大值。本文计算结果中,神华煤和宝日希勒煤的焦油产量在 600 °C 裂解时达到最大值,尽管神华煤的煤阶高于宝日希勒煤,但神华煤裂解过程中一次焦油产率相对更高。CPD 模型计算结果反映的是煤粉的一次裂解情况,表征煤炭初始裂解产物的分布,该模型不能模拟焦油在高温环境中的二次裂解过程,因此焦油在裂解过程中析出后产量就不会再减少,与煤粉的实际裂解产物分布存在一定的差异。煤裂解和部分气化后的固体产物为半焦,它是裂解温度继续升高时胶质体发生脱氢、聚合、缩合、歧化和异构化等反应形成的;半焦同煤炭相似,是由多种组分组成的混合物,具有高灰分、高含碳量、高发热量和低挥发分的特点。经过 1 000 °C 裂解,神华煤和宝日希勒煤剩余固体半焦产率分别为 52.80% 和 58.94%。

CPD 模型可以根据煤质特性参数初步判断煤种裂解产物的分布,减少了大量的实验工作;但是,在煤

粉的实际裂解过程中,需要考虑裂解气氛、温度以及裂解产物之间的相互作用时,CPD 模型的模拟结果只能提供一定的参考意义,不能完全真实的反映煤粉的裂解过程和及其产物的分布。

2.1.2 裂解产物分布的实验结果

煤炭裂解后的主要产物是裂解气、焦油和半焦,实验中裂解后煤粉剩余质量包括半焦质量和几乎所有的焦油质量,实验煤种裂解后煤粉剩余样品质量与 CPD 模型计算的半焦和焦油质量之和对比如图 3 所示。由图 3 可知,半焦和焦油产量之和计算结果与实验结果变化趋势一致;在裂解温度低于 700 °C 时,计算结果与实验结果符合性良好;当裂解温度高于 700 °C 时,由于焦油在高温下的二次裂解效应,高温时 CPD 计算的半焦和焦油质量之和略高于实验煤样裂解剩余样品质量。根据质量守恒,裂解气产量的计算结果和实验结果同样符合良好。由此可以看出,CPD 模型对煤粉裂解产物分布的计算具有一定的准确性。

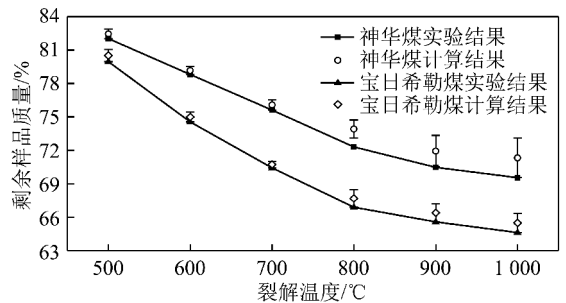


图3 裂解温度对煤粉剩余质量的影响

Fig. 3 Influence of pyrolysis temperature on coal specimen weight

实验煤种裂解后剩余样品质量随裂解温度的升高不断减少。神华煤 500 °C 裂解后剩余质量为 82.03%,经过 1 000 °C 裂解后降低至 69.54%,失重率升高了 12.49%;宝日希勒煤剩余质量从 79.96% 降低至 64.61%,失重率升高了 15.35%。煤种裂解失重量跟煤的进化程度有直接关系,褐煤煤阶较低,挥发分含量较高,单位质量煤粉裂解后剩余质量明显少于烟煤。从 1 000 °C 裂解后的固体失重量看,实验样品的失重率均未达到样品的水分含量与挥发分含量的总和,说明在固定床裂解炉中 1 000 °C 裂解尚不完全。

实验煤种挥发分析出总量随裂解终温的变化如图 4 所示,由图 4 可知,裂解终温对实验煤种挥发分析出量具有显著的影响。经过 500 °C 和 1 000 °C 的裂解,神华煤和宝日希勒煤挥发分析出量分别增加 301.47 mL/g 和 347.82 mL/g。大量的焦油和气体在

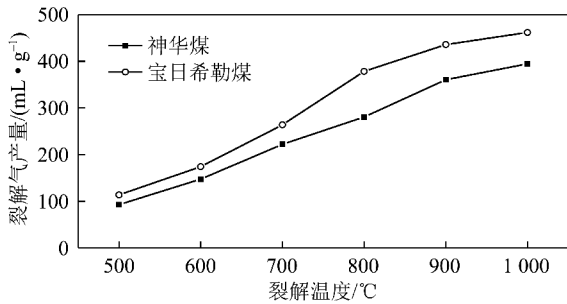


图4 裂解终温对煤炭挥发分析出总量的影响

Fig. 4 Influence of pyrolysis temperature on the total separated volatile

300 ~ 450 °C 温度段析出, 烃类物质的分解与大分子结构侧链的断裂产生一次裂解气体: H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO_2 , CO 等; 在 450 ~ 600 °C 阶段, 主要是胶质体的分解与缩聚, 固化形成半焦。因此, 在 600 °C 之前挥发分析出量的增加主要是由一次裂解气体的产生引起的。在中温裂解阶段 (600 ~ 750 °C), 半焦的缩合反应和桥键的分解反应产生大量的 H_2 , 导致挥发分析出量急剧增加。因此, 由图 3 可知, 实验研究煤样在 700 °C 和 800 °C 裂解的挥发分析出量相对 600 °C 都增加很多。在 750 ~ 1 000 °C 阶段, 主要是分解残留物的进一步缩聚, 焦炭结构的芳香化程度加深, 该阶段产生的气体量较少。900 °C 裂解的神华煤, 其挥发分析出的量与 800 °C 裂解的挥发分析出量相比还在剧烈的增加, 可能是神华煤煤质程度较高, 焦炭的分解脱氢需要在更高的温度下进行。根据实验结果可以得出, 在固定床裂解实验中, 挥发分析出量在 700 °C 和 800 °C 裂解时都大幅增加。一般地, 裂解温度越高, 挥发分析出速率越快。因此, 为了在较短的停留时间下得到更多的裂解气体产品, 综合考虑裂解停留时间和产品产率因素, 裂解温度至少在 800 °C 以上。

2.2 裂解温度对煤裂解气成分的影响

在煤裂解特性的众多影响因素中, 裂解终温是最显著的因素之一。裂解气的产量和组分随裂解终温的不同发生极大的变化, 对裂解工艺的选择和裂解产品的后续加工和利用具有重要的意义。裂解终温对裂解气各组分的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 当裂解终温从 500 °C 升高至 1 000 °C 时, 神华煤裂解气轻质组分中 H_2 产量从 5.07 mL/g 升高至 245.01 mL/g, 宝日希勒褐煤 H_2 产量从 3.27 mL/g 升高至 268.17 mL/g。 H_2 的产生主要分为两个阶段: 在 300 ~ 600 °C 阶段, 以煤的裂解和解聚为主的阶段, 该阶段中大量析出裂解一次性气体, 包括 H_2 、 CH_4 及其同系物、 CO 、 CO_2 及 C_nH_m 等一

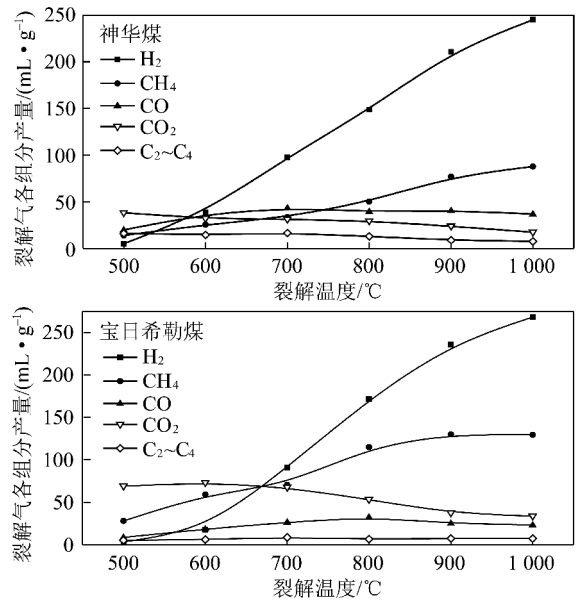


图5 裂解终温对神华和宝日希勒煤裂解气各成分的影响

Fig. 5 Influence of pyrolysis temperature on SH and BRXL pyrolysis gas components

些不饱和烃气体; 在 600 ~ 1 000 °C 阶段, 主要是半焦向焦炭结构的转化, 以煤焦的缩聚反应为主, 大分子结构的缩聚导致大量的侧链断裂, 产生大量的 H_2 。因此当裂解终温高于 700 °C 后, H_2 的产量急剧增加。

高松平等^[21]通过红外光谱分析半焦中有机基团的含量, 发现低温下 CH_4 主要是甲基、亚甲基和脂肪烃 C—H 断裂产生。脂肪烃侧链受热易分解, 生成气态烃类, 如: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 等; 随裂解温度的不断升高, 达到芳香烃烷基断裂所需要的键能, 导致煤分子结构上的芳香烃烷基侧链断裂加速。因此, 当裂解终温升高至 700 °C 以上, 裂解气中 CH_4 产量迅速增加。神华煤 500 °C 裂解时 CH_4 产量为 13.84 mL/g, 到 700 °C 时神华煤 CH_4 产量为 33.56 mL/g, 经过 1 000 °C 裂解神华煤裂解气中 CH_4 升高至 87.79 mL/g。 CH_4 的产量跟煤阶也有一定的关系, 煤阶较低的煤种, 其脂肪侧链含量比煤阶高的煤种高, 因此在中低温裂解阶段就出现较高的 CH_4 产量。

裂解气中 CO 和 CO_2 是煤中含氧官能团结构断裂产生的, 因此煤种之间含氧量与挥发分含量决定了 CO 和 CO_2 释放量的差异。 CO 的产生主要分两个阶段, 在裂解温度低于 500 °C 时, CO 主要由羰基和醚键的断裂产生; 而在裂解温度高于 500 °C 时, CO 的来源主要是酚羟基和杂氧环的分解断裂。 CO_2 的产生主要来自于煤炭的脱羧反应^[22], 羧基的热稳定性极低, 在 200 °C 下即可开始分解生成 CO_2 和 H_2O 。羟基也是煤结构中的主要含氧官能团之一, 在 700 °C 条件下, 与氢反应生成 H_2O ; 高温时, 在 CO_2 和 H_2O 同时

存在条件下会发生部分气化反应^[23],从而导致裂解气中 CO₂ 减少。煤阶越低,部分气化反应越容易发生。

在研究 C₂ ~ C₄ 烃类气体随裂解温度的释放规律中,发现随裂解温度的升高,实验煤种裂解气中 C₂ ~ C₄ 烃类气体的总量先增加后减少,但变化不明显。神华煤和宝日希勒煤的 C₂ ~ C₄ 气体总量均在 700 °C 时达到最大,分别为 16.49 mL/g 和 8.59 mL/g,随裂解温度的升高,C₂,C₃ 的烃类气体在高温下发生再次断裂,生成 CH₄ 和 H₂,使其产量降低。神华煤裂解气中 C₂ ~ C₄ 烃类气体总量相对较高,由此可以猜测高阶煤裂解的高分子量有机气体产量比低阶煤高。

3 结 论

(1)CPD 模型对煤粉裂解产物分布的计算具有一定的准确性,可以根据煤质特性参数初步判断煤粉一次裂解的产品分布。

(2)裂解后煤粉的剩余质量随裂解终温的升高而降低,随煤阶的升高而升高。经过 1 000 °C 的裂解,神华烟煤和宝日希勒褐煤剩余固体质量分别为 69.54% 和 64.61%,失重率较 500 °C 裂解分别升高了 12.49% 和 15.35%。

(3)随裂解温度的升高,裂解气产量增加,低阶煤的增加幅度更大。经过 500 °C 和 1 000 °C 的裂解,神华煤挥发分析出量从 93.05 mL/g 增加至 394.53 mL/g,宝日希勒煤挥发分析出量从 113.83 mL/g 增加至 461.65 mL/g。

(4)裂解气中各组分产生的机理不同,其中 H₂, CH₄ 和 CO 的产量随裂解温度的升高而升高,CO₂ 的产量随裂解温度的升高而降低,C₂ ~ C₄ 产量较小,变化不明显。

参考文献 (References):

[1] 刘源,贺新福,杨伏生,等. 热解温度及气氛变化对神府煤热解产物分布的影响[J]. 煤炭学报,2015,40(S2):497-504.
Liu Yuan, He Xinfu, Yang Fusheng, et al. Impacts of pyrolysis temperature and atmosphere on product distribution of Shenfu coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S2):497-504.

[2] Heidenreich C A, Yan H M, Zhang D K. Mathematical modeling of pyrolysis of large coal particles-estimation of kinetic parameters for methane evolution[J]. Fuel, 1999, 78(5):557-566.

[3] 钱琳,孙绍增,王东,等. 两种褐煤的¹³C-NMR 特征及 CPD 高温快速热解模拟研究[J]. 煤炭学报,2013,38(3):455-460.
Qian Lin, Sun Shaozeng, Wang Dong, et al. The¹³C-NMR measurements of two types of lignite and the CPD simulation of lignite rapid pyrolysis at high temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(3):455-460.

[4] 刘旭光,李保庆. 热解模型的研究方向[J]. 煤炭转化,1998,21(3):42-46.
Liu Xuguang, Li Baoqing. Recent progress in models of coal pyrolysis[J]. Coal Conversion, 1998, 21(3):42-46.

[5] Zou Liang, Jin Lijun, Wang Xinglong, et al. Pyrolysis of Huolinhe Lignite extract by in-situ pyrolysis-time of flight mass spectrometry[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 135:52-59.

[6] Du Yuying, Jiang Xuguang, Lü Guojun, et al. Thermal behavior and kinetics of bio-ferment residue/coal blends during co-pyrolysis[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 88:459-463.

[7] Xu Long, Tang Mingchen, Duan Lin'e, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of residue from China Shenhua industrial direct coal liquefaction plant[J]. Thermochemica Acta, 2014, 589:1-10.

[8] Frau Caterina, Ferrara Francesca, Orsini Alessandro, et al. Characterization of several kinds of coal and biomass for pyrolysis and gasification[J]. Fuel, 2015, 152(15):138-145.

[9] 岑可法,姚强,骆仲泐. 高等燃烧学[M]. 杭州:浙江大学出版社,2002.
Cen Kefa, Yaoqiang, Luo Zhongyang. Advanced combustion theory[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2002.

[10] 杨燕梅,张海,吕俊复,等. 基于 Py-GC 联用的快速热解实验研究[J]. 燃料化学学报,2015,43(1):9-15.
Yang Yanmei, Zhang Hai, Lü Junfu, et al. Experimental study on flash pyrolysis of pulverized coals in Py-GC[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(1):9-15.

[11] Lievens Caroline, Ci Donghui, Bai Yu, et al. A study of slow pyrolysis of one low rank coal via pyrolysis-GC/MS[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116:85-93.

[12] Dong Jie, Li Fan, Xie Kechang. Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY-GC-MS[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 243:80-85.

[13] Ding Lu, Zhou Zhijie, Guo Qinghua, et al. Gas evolution characteristics during pyrolysis and catalytic pyrolysis of coals by TG-MS and in a high-frequency furnace[J]. Fuel, 2015, 154(15):222-232.

[14] Genetti D, Fletcher T H, Pugmire R J. Development and application of a correlation of C-13 NMR chemical structural analyses of coal based on elemental composition and volatile matter content[J]. Energy Fuels, 1999, 13(1):60-68.

[15] Fletcher Thomas H, Pond Harland R, Webster Jarom, et al. Prediction of tar and light gas during pyrolysis of black liquor and biomass[J]. Energy Fuels, 2012, 26(6):3381-3387.

[16] Lewis, Aaron D, Fletcher, et al. Prediction of sawdust pyrolysis yields from a flat-flame burner using the CPD model[J]. Energy Fuels, 2013, 27(2):942-953.

[17] Wan Kaidi, Wang Zhihua, He Yong, et al. Experimental and modeling study of pyrolysis of coal, biomass and blended coal-biomass particles[J]. Fuel, 2015, 139:356-364.

[18] Ni Mingjiang, Li Chao, Fang Mengxiang, et al. Research on coal staged conversion poly-generation system based on fluidized bed[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(1):39-45.

[19] Shu Geping, Zhang Yuzhuo. Research on the maceral characteristics

- of Shenhua coal and efficient and directional direct coal liquefaction technology[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(1): 46-55.
- [20] 邓靖,李文英,李晓红,等. 橄榄石基固体热载体影响褐煤热解产物分布的分析[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(8): 937-942.
- Deng Jing, Li Wenying, Li Xiaohong, et al. Product distribution of lignite pyrolysis with olivine-based solid heat carrier[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(8): 937-942.
- [21] 高松平,王建飞,赵建涛,等. H_2 气氛下褐煤快速热解过程中 CH_4 逸出规律的分析[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(5): 537-545.
- Gao Songping, Wang Jianfei, Zhao Jiantao, et al. Analysis of CH_4 evolution in fast pyrolysis of lignite under H_2 atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(5): 537-545.
- [22] 丁浩然,郑瑛,刘旭辉,等. 准东煤水蒸气/氢气常压混合气化研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(11): 2674-2682.
- Ding Haoran, Zheng Ying, Liu Xuhui, et al. Study on characteristics of H_2/H_2O gasification of Zhundong coal[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(11): 2674-2682.
- [23] 葛立超,张彦威,应芝,等. 水热处理对我国典型褐煤气化特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(32): 14-20.
- Ge Lichao, Zhang Yanwei, Ying Zhi, et al. Influence of hydrothermal dewatering on the gasification characteristics of typical Chinese lignites[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(32): 14-20.