

钙、钠添加剂对平朔煤热解特性的影响

殷宏彦,王美君,王俊宏,鲍卫仁,常丽萍

(太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,山西 太原 030024)

摘要:采用盐酸、氢氟酸分步酸洗脱除平朔原煤中灰分,再用浸渍法向脱灰煤中添加 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 和 NaAc ,制得实验样品。利用固定床反应器对实验样品进行热解实验,气相色谱在线检测气相产物,热天平分析热解过程热量的变化。结果表明:添加钙盐和钠盐对煤热解过程中形成的 H_2 、 CH_4 、 CO 等可燃产物起始温度、最大温度和累积产率均有不同程度的影响,热解气体的组成分布也随添加物的存在而不同。负载钙盐和钠盐均使热值最高的 H_2 累积释放量增加了 10% 以上。DTA 分析显示,添加剂及负载量的不同对煤热解过程中的热量变化具有不同的影响,其热效应的变化与热解气体的释放有着密切的关联。

关键词:热解;钙盐;钠盐;气相产物;热效应

中图分类号:TQ530.2

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0031-05

热解是煤气化、液化、燃烧等转化过程的基础步骤,是洁净煤利用技术的关键^[1-2]。矿物质作为煤的主要组成部分,对煤的热解具有一定的影响,特别是钙在煤热解过程中的催化作用非常显著^[3-5]。已有研究表明,催化剂的加入改变了煤的热解历程,使得煤焦气化反应活性增加^[6],从而降低了气化温度,对热解气体产物的分布和热值也有重要影响;如能将煤中的氢富集到煤气中,可以为煤制氢的研究开辟一条新的道路^[7]。无机添加剂及催化剂在煤热解过程中的影响研究,对提高煤的热解转化率以及煤质热效应具有重要意义。实验以平朔脱灰煤为研究对象,采用浸渍法分别向煤中添加 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 和 NaAc ,利用固定床进行热解反应、气相色谱在线分析气体产物,并利用热天平分析钙、钠对脱灰煤在热解过程中热效应的影响,重点分析添加钙、钠对气相产物组成以及有效气体的热值的影响,为煤催化气化技术的有效利用及热加工提供基础数据。

1 实验部分

实验选用平朔原煤(PSR)经 HCl/HF 脱灰后的

平朔脱灰煤(PSD)及其浸渍 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 和 NaAc 的样品为研究对象。负载钙 1%、2%、3% 的煤样分别记作 PSDC1、PSDC2 和 PSDC3;负载钠煤分别记作 PSDN1、PSDN2 和 PSDN3。

表1 原煤和脱灰煤的工业分析和元素分析

煤样	工业分析/%			元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
PSR	2.23	17.93	37.19	80.41	5.20	11.95	1.38	1.06
PSD	0.67	1.12	32.16	81.89	4.74	11.25	1.22	0.90

煤样热解实验在常压固定床石英反应器内进行:称取 0.5 g 煤样放在反应管中部的石英烧结板上,以 600 mL/min 的高纯氮气吹扫,然后以 10 °C/min 的升温速率从室温升到指定温度,实验温度范围为 200 ~ 1000 °C,气相产物通过 GC-9890A 气相色谱在线分析检测。

热分析实验使用德国耐驰公司的 STA 409C 热重分析仪进行。称取大约 20 mg 样品置于样品坩埚中, Al_2O_3 空坩埚做参比,系统抽真空后用高纯氮气置换 2 次,然后以 10 °C/min 的升温速率从室温升到指定温度。以 60 mL/min 的高纯氮气作为载气。

收稿日期:2010-03-11

基金项目:国家自然科学基金(20776092);山西省自然科学基金(2008011019);山西省留学回国人员基金(2007-30)

作者简介:殷宏彦(1984—),女,河北丰宁人,太原理工大学在读硕士研究生,主要从事煤的洁净转化和优化转化领域的研究。

2 结果与讨论

2.1 钙钠添加物对热解气体产物分布的影响

2.1.1 钙、钠添加物对煤热解产物 H_2 释放的影响

如图1所示,给出了平朔脱灰煤以及不同 Ca、

Na 负载量煤样的热解产物 H_2 随温度的释放曲线。加钙煤和加钠煤的 H_2 初始释放温度均向低温偏移,其 H_2 的累积释放量也较脱灰煤大,最大增加了约 13.95% 和 15.35%,2 种添加物对煤热解过程中 H_2 的生成均有积极的促进作用。

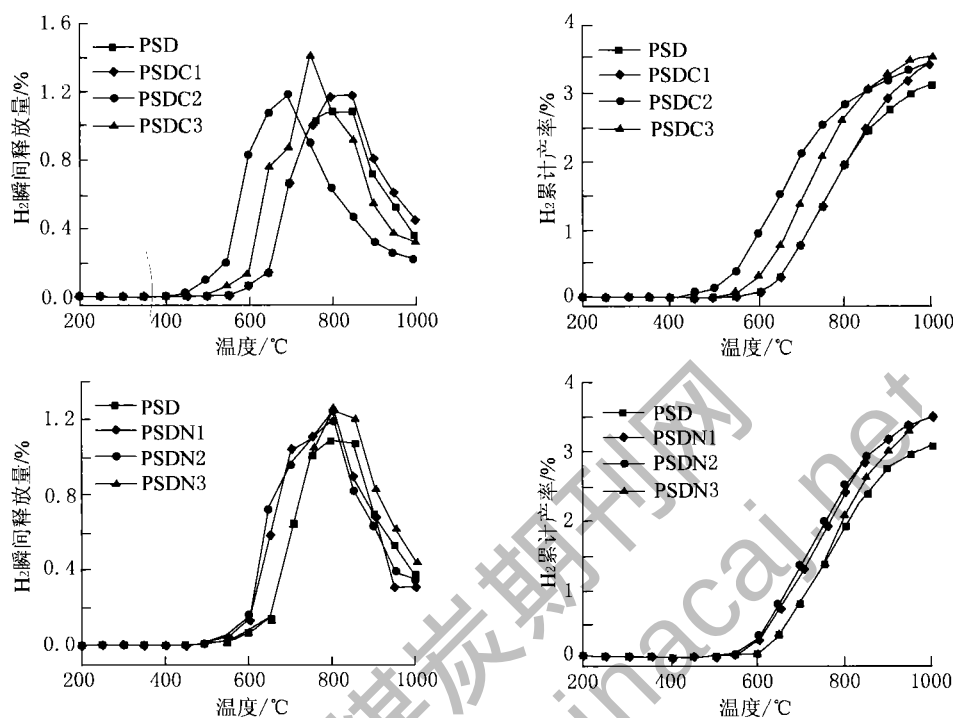


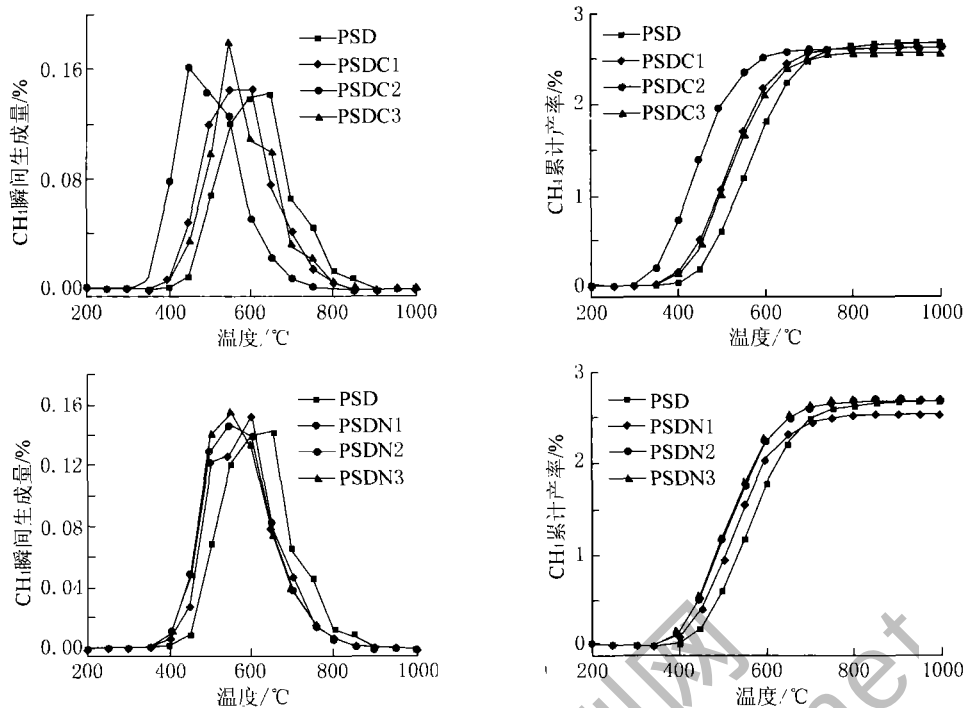
图1 热解过程中 H_2 的瞬间释放量及累积产率随温度的变化

加钙煤热解过程中 H_2 的初始释放温度大小顺序为: $PSD > PSDC1 > PSDC3 > PSDC2$, 添加 2% 钙盐使脱灰煤的 H_2 的形成温度变化最大, 降低了 100°C 左右, 负载 1% 的钙盐对脱灰煤的初始热解几乎没有影响, 但温度升高其影响逐渐增大, 800°C 后变化明显。所有加钙煤的 H_2 最大累积释放量均有所增加。添加剂的加入降低了煤热解反应的活化能, 使某些高温反应在较低温度下就能够进行^[8], 从而使得 H_2 释放量增加。PSDC1 由于负载量较小, 使得对该类反应催化作用不明显, 高温催化缩聚反应, 有机质的缩合及烃类的环化, 芳构化等反应是 H_2 的主要来源^[9], 使得 H_2 产率增加。 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 分解生成的 CaCO_3 在 160°C 时分解生成 CaO , CaO 具有较高的催化活性, 能显著增加煤中芳香化合物的热解速率和程度^[10], 对脂肪结构发生脱氢有催化作用^[11]。对于加钠煤, PSDN1、PSDN2 的起始生成温度均明显低于 PSD, 而 PSDN3 的变化不大, 但其最大释放量均有增加。在 PSD 中添加 1% 的钠盐即有明显的催化作用, 添加量达到 2% 时的作用已经变化不大, 高

至 3% 时由于负载量较大还使挥发气体逸出的孔道被堵塞, 使挥发分不能及时放出, 随着热解温度的升高钠盐分解和熔融, 在煤焦表面形成活性点, 使得催化效果加强, 并且疏通了孔道, 使得挥发分易于放出^[12], 使 PSDN3 的 H_2 释放量在 700°C 后显著增加, H_2 累积释放量也增大。

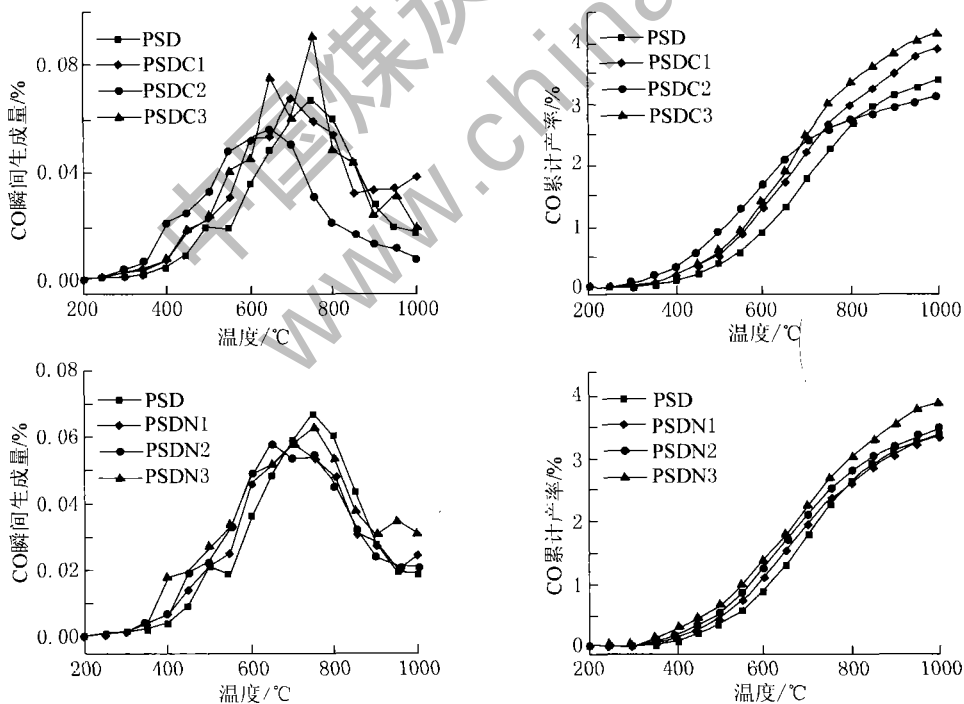
2.1.2 钙、钠添加物对煤热解产物 CH_4 释放的影响

如图2所示, 给出了平朔脱灰煤及不同 Ca、Na 负载量煤样的热解产物 CH_4 释放随温度的变化。图2中结果显示, 加钙煤和加钠煤的 CH_4 释放量及累积产率在达到最大释放之前均比脱灰煤大, 且其 CH_4 析出温度均向低温偏移。峰值温度后, CH_4 的生成量明显少于脱灰煤, 热解温度达到 1000°C 时, CH_4 的最终累积产率与添加物存在关系不大。说明煤中的钙和钠添加剂的催化作用可以使 CH_4 释放温度降低, 但不影响其最终的生成总量, 也就是说添加物使脱灰煤热解生成 CH_4 的历程提前完成, 对脱烷基的反应有较强的催化作用, 其中 2% 含量的钙盐的催化作用最明显。

图2 热解过程 CH_4 的瞬间生成量及累积产率随温度的变化2.1.3 钙、钠添加物对煤热解产物 CO 释放的影响

如图3所示,给出了平朔脱灰煤及不同 Ca 、 Na

负载量煤样的热解产物 CO 随温度的释放曲线。由图3可以看出,脱灰煤和负载煤的起始分解温度基

图3 热解过程 CO 的瞬间生成量及累积产率随温度的变化

本相同,但随温度的变化趋势及累计释放量出现不同。脱灰煤在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分别出现了较弱和较强的2个 CO 的逸出峰,加钙煤和加钠煤的第1

个 CO 逸出峰前移到低于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,第2个较强的逸出峰也明显地前移,同时还出现了峰的分解,呈现多个峰值。PSDC2 热解释放 CO 的温度最低,PS-

DC3 的峰型变化最大,说明加入的 Ca 盐含量在 2% 时,其对热解反应的催化作用最明显,而添加量增大到 3% 时,较高温度下还存在着催化热解释放的 CO_2 与煤焦反应生成 CO 的作用^[13]。另外,还显示 PSDC2 的累计产率低于 PSD,这应该归因于其较强的催化作用,使 H_2 和 CH_4 的逸出也发生了迁移,体系中存在的氢气会与氧发生反应而影响到气相中的含氧量,进而降低了 CO 的形成。煤中钠盐的添加对煤热解生成 CO 也存在着

催化作用,但其影响相对于钙盐的作用较弱,含量为 3% 时累计 CO 产率才有明显的增大。

2.2 钙、钠添加物对煤热解过程 DTA 曲线变化的影响

如图 4 所示,给出了脱灰煤和加钙、加钠煤在热分析仪中进行程序升温热解过程的 DTA 曲线,它反映了热解过程中总的热效应,根据热效应的变化可以看出不同煤样反应完成的先后顺序。

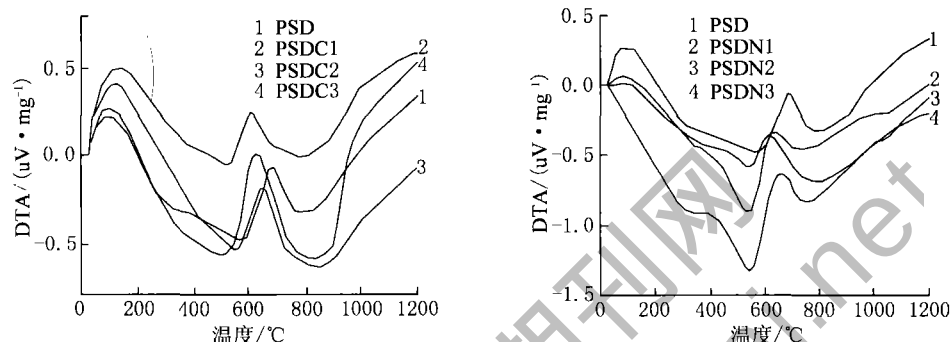


图 4 煤样程序升温热解过程的 DTA 曲线

图 4 显示,加钙煤、加钠煤与脱灰煤的热变化趋势基本一致,第 1 个峰为吸热峰,出现在室温到 200 °C 之间,这 1 阶段吸热峰的峰面积的大小顺序为,PSDC3 < PSD < PSDC2 < PSDC1 和 PSDN2 < PSDN1 < PSD。添加钙盐的煤样在此阶段的吸热峰明显高于 PSD,而添加钠盐的煤样却明显减弱,说明负载钙盐和钠盐后煤样的热解历程不同。第 2 个峰是放热峰,对于脱灰煤,该放热峰出现在 200 ~ 700 °C 之间。对于加钙煤,该放热峰出现在 200 ~ 650 °C 之间,较脱灰煤提前完成,该添加量的不同引起放热量大小和峰值温度均不同;对于加钠煤,放热峰也比脱灰煤明显地前移,但钠的添加量对峰值温度的影响不大。这个过程是煤热解的初始阶段,以解聚和分解为主,它反应了煤焦油的吸热挥发与同时发生的放热分解反应的总结果,加钙、加钠煤放热峰面积大小依次为 PSDC3 > PSD > PSDC2 > PSDC1 和 PSDN2 > PSDN1 > PSDN3 > PSD。说明 3% 的钙和 2% 的钠添加剂对煤的热解起到了明显的催化作用,使得煤热解反应更集中^[14]。第 3 个峰是放热峰,出现在 700 ~ 1000 °C 之间,该过程主要以缩聚反应为主,析出焦油量极少,挥发分主要是煤气^[15],该过程中 2% 和 3% 的钙盐与钠盐的添加

均使 PSD 的放热峰面积增大。

3 结 论

(1) 负载钙盐和钠盐对煤热解存在着明显的催化作用,降低了煤的起始热解反应温度,相同负载量的不同添加物产生的催化效果不同,表明二者的催化作用机理不同。

(2) 钙盐和钠盐的加入改变了热解气体的组成分布,增加了 H_2 和总的热解气体的累积产率。 H_2 产率的提高,有利于得到高热值煤气, H_2 在低温时就能够释放,降低了能耗。

(3) 煤热解过程中的热量变化分别在室温 ~ 200 °C、200 ~ 700 °C 和 700 ~ 1000 °C 区间出现 3 个峰值,不同添加量的钙和钠对 3 个峰的峰值温度和峰面积均有不同程度的影响。添加量为 2% 以上时,其峰值温度迁移和峰面积增大已非常明显。

参考文献:

- [1] 白云起,周国江. 盐泥燃煤添加剂的研究[J]. 洁净煤技术,2008,14(4):79-81.
- [2] 周国江,邹丽群. 稀土钙钛矿型燃煤催化剂的催化机理研究[J]. 洁净煤技术,2007,13(2):62-65.

- [3] T. Ganga Devi, M. P. Kannan. Calcium catalysis in air gasification of cellulosic chars[J]. Fuel, 1998, 77(15): 1825 - 1830.
- [4] Y. Ohtsuka, K. Asarni. Highly active catalysts from inexpensive raw materials for coal gasification[J]. Catalysis Today, 1997, 39(2): 111 - 125.
- [5] O. Mašek, N. Sonoyama, E. Ohtsubo, et al. Examination of catalytic roles of inherent metallic species in steam reforming of nascent volatiles from the rapid pyrolysis of a brown coal[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(2): 179 - 185.
- [6] D. M. Quyn, H. W. Wu, J - I Hayashi, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion - exchangeable Na in coal on char reactivity[J]. Fuel, 2003, 82(5): 587 - 593.
- [7] 祁威, 张蕾, 张磊, 等. 煤催化热解制氢的研究进展[J]. 中国煤炭, 2007, 33(10): 57 - 59.
- [8] 朱廷钰, 汤忠, 黄戒介, 等. 煤温和气化特性的热重研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(5): 420 - 423.
- [9] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [10] Longwell J R. Thermal reactions of aromatics with CaO[P]. DOE/PC/30229 - 1827 NTIS/DE 85010688.
- [11] 朱廷钰, 刘丽鹏, 王洋, 等. 氧化钙催化煤温和气化研究[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(1): 36 - 39.
- [12] 卫小芳, 黄戒介, 房倚天, 等. 碱金属对褐煤气化反应性的影响[J]. 煤炭转化, 2007, 30(4): 38 - 42.
- [13] 杨景标, 蔡宁生, 张彦文. 金属催化剂对褐煤热解气体产物析出影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(1): 161 - 164.
- [14] 公旭中, 国战成, 王志. 参比 DTA 法研究煤粉催化燃烧特性[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(3): 282 - 288.
- [15] (英)波普, (荷)尤德. 王世华, 杨红征译. 差热分析——DTA 技术及其应用指导[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1982.

Effect of calcium and sodium additives on the pyrolysis characteristics of Pingshuo demineralized coal

YIN Hong-yan, WANG Mei-jun, WANG Jun-hong, BAO Wei-ren, CHANG Li-ping

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology,
Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The minerals in Pingshuo raw coal were removed by hydrochloric and hydrofluoric acid washing method. Coals loaded calcium and sodium were obtained by impregnating the demineralized coal in the $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ or NaAc solution. The pyrolysis experiments of coal samples were carried out in a fixed - bed reactor. The gaseous products from coal pyrolysis were analyzed by gas chromatography. The heat changes during pyrolysis was measured by thermal analytical balance. The experimental results show that calcium and sodium in coal sample decrease the initial temperature and increase the total gaseous products yield during pyrolysis. The gas component from coal pyrolysis is changed and the H_2 accumulated yield in pyrolysis gas of coals loaded calcium and sodium are 10% more than that from demineralized coal. DTA analysis show that the types and amounts of additive loaded are the main factors influencing thermal effects during coal pyrolysis, the changes of the thermal effect and the release of pyrolysis gases are closely related.

Key words: pyrolysis; calcium; sodium; gaseous products; thermal effect