

铁基矿物质对西部煤热解特性的影响

王美君, 杨会民, 何秀风, 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: 以神东、新疆煤为研究对象, 采用微量热重、常量固定床实验装置分别对原煤、脱矿煤、载铁煤在热解过程中的质量变化和气相产物进行了对比分析, 研究了铁基矿物质对煤热解特性的影响。结果表明: 煤热解出现最大失重速率和气相产物最大释放量的温区均与煤的变质程度有关, 较低变质程度的神东煤在 450 ℃ 左右出现最大失重, 而新疆煤则为 600 ℃; 神东煤热解生成 CH₄、CO 和 CO₂ 的最大释放温度小于新疆煤。载 Fe 煤热解过程中生成的气相产物总量大于原煤和脱矿物煤, 显示了 Fe 的催化作用。该催化作用主要表现在热解达到最大失重速率的温度之后的缩聚阶段, 这引起了 H₂ 的生成量增大。Fe 的催化作用受煤变质程度的影响, 对变质程度较低的神东煤的作用明显大于新疆煤。

关键词: 煤; 热解; 铁基矿物质; 催化作用

中图分类号: TQ 530.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1964(2010)03-0426-05

Effect of Fe-Based Minerals on Pyrolysis Characteristics of Coal from Western China

WANG Mei-jun, YANG Hui-min, HE Xiu-feng, CHANG Li-ping

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

Abstract: Using the coal from Shendong(SD) and Xinjiang(XJ) as experimental samples, the weight loss and gaseous products from pyrolysis of raw coal, coal demineralized and coal loaded FeCl₃ were investigated by thermal gravimetric analysis and fixed-bed pyrolysis-gas chromatography, and the effect of Fe-based minerals on coal pyrolysis characteristics was studied. The results show that the temperature range of the maximum weight loss rate and maximum release amounts of gaseous products during coal pyrolysis change with metamorphic grade. The maximum weight-loss temperature of SD coal pyrolysis is 450 ℃, which is lower than 600 ℃ of XJ coal with higher rank. The maximum release temperature of CH₄, CO and CO₂ from SD coal pyrolysis is also lower than that from XJ coal pyrolysis. The total amount of gaseous products from coal loaded Fe is obviously larger than that from raw coal and coal demineralized, which presents the catalytic action of Fe on coal pyrolysis. This effect of Fe minerals mainly occurs in the third phase of pyrolysis-polycondensation stage after the maximum weight loss. In this stage, the emission amount of H₂ is increased by Fe-based minerals in coal. The role of mineral containing-Fe is related to the coal metamorphism grade.

Key words: coal; pyrolysis; Fe-based minerals; catalysis

收稿日期: 2009-07-25

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

作者简介: 王美君(1985-), 男, 内蒙古呼和浩特市人, 研究生, 从事煤的洁净转化研究。

E-mail: lpchang@tyut.edu.cn Tel: 0351-6010482

煤炭是我国的主要能源,占一次能源消费的70%,随着经济的发展,合理规划煤炭利用,发展洁净煤技术是保证我国能源安全、保护我国生态环境实现可持续发展的必然选择^[1].如何合理有效利用煤炭资源,特别是大量的西部煤炭资源,已成为我国目前能源消费关注的热点.热解是煤燃烧、气化、液化、干馏的初始和伴随反应^[2-3],是煤热加工过程的最基础和必经过程.煤的分级转化是煤炭高效、洁净利用的方向之一,热解过程也是煤分级转化的重要步骤.矿物质作为煤的主要组成部分,势必对热解存在一定的影响,已有研究表明矿物质对煤热解的影响随组成的不同而异,其中有促进作用、抑制作用,也有惰性作用的存在^[4-6].煤受热过程中,占主导地位的矿物质如何发挥作用及其作用机理如何目前尚不明确,本文选用的呈现弱还原特性的西部神东、新疆煤具有灰成分含量较低,铁、钙含量相对较高的特点,通过脱灰以及负载含铁化合物考察煤中固有的矿物质及外加铁基矿物质对煤热解特性的影响,可以为西部弱还原性煤的合理利用,优化煤的热转化技术提供指导作用.

1 实验部分

选用神东原煤(SDR),新疆原煤(XJR)两种具

表1 实验用原煤及脱矿煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples used in the experiments

煤样	工业分析/%			元素分析/%					H/C原子比	H/O原子比
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C	H	O	N	S		
SDR	9.80	4.50	33.72	79.53	4.16	14.39	0.91	0.48	0.63	4.63
SDD	0.65	0.52	32.76	76.75	4.65	17.21	1.10	0.28	0.72	4.32
XJR	7.51	4.67	24.52	83.26	3.44	12.20	0.77	0.33	0.50	4.51
XJD	0.91	0.49	23.92	77.55	3.82	17.75	0.75	0.13	0.59	3.44

注: ad为空气干燥基; d为干基; daf为干燥无灰基.

表2 实验用原煤的灰成分分析

Table 2 Ash analysis of raw coals used in the experiments

煤样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
SDR	23.28	9.66	15.98	0.84	27.48	3.23	14.23	0.08	2.30	0.03
XJR	13.30	10.55	27.38	0.44	32.52	1.96	8.78	0.07	1.10	0.75

2 结果与分析

2.1 不同煤种的热解特性

变质程度是煤热解过程最主要的影响因素之一,热解反应活性和热解产物的组成都与煤的变质程度有关^[9].图1a所示为SDR和XJR的热重分析结果,从图中TG曲线显示SDR热解的起始温度略小于XJR,而其失重量明显大于XJR;DTG结果显示SDR热解的最大失重速率在450℃左右,远低于XJR的600℃.这与低变质程度的SDR具

有代表性的西部弱还原性煤种,研磨、筛选0.12~0.15 mm作为实验用煤,用HCl/HF混酸进行矿物质的脱除^[4],所得脱矿煤分别记为(SDD, XJD).载铁煤(分别记为SDDF, XJDF)由过量浸渍法对脱矿物质煤负载FeCl₃所得,具体操作方法是在5 g脱矿物质煤样中加入50 mL铁含量为1%的FeCl₃溶液,浸泡12 h后抽滤,用去离子水洗涤至检测不到氯离子为止,80℃真空干燥后得浸渍法添加铁的煤样.铁的负载量通过原子吸收分光光度计测定,SDDF的负载铁量为16.22 mg/g, XJDF的负载铁量为15.66 mg/g.

原煤及脱矿煤的工业分析和元素分析数据见表1所示,从表中可以看出SD煤的变质程度小于XJ煤,两种煤样脱矿物质后的灰分含量降到0.5%左右,分别脱除率达到88.4%和89.5%.原煤的灰成分分析见表2所示,从表中可以看出SD煤、XJ煤中的矿物质组成与强还原性煤种相比,其铁、钙含量相对较高,而硅、铝含量相对较低^[7].

热重分析采用德国NETZSCH-STA409C型热分析仪,在常压、氮气气氛中进行,气体流量为60 mL/min,样品量为20 mg,升温速率为10℃/min.固定床热解-色谱分析在氮气气氛下进行,样品量0.5 g,升温速率为10℃/min^[8].

有较高含量的挥发份和较好的热解反应活性有关.图2所示为2种原煤热解过程中的气相产物分析,图中结果显示SDR的CH₄, CO和CO₂最大释放温度小于XJR,而H₂的最大释放温度与XJR的几乎相同.在煤热解过程中,CO, CO₂和烃类气体一般在热解解聚阶段大量生成,而煤中的醚键、羟基等均为CO, CO₂的主要形成源,CH₄主要由煤中有机结构中支链脂肪烃热裂解生成. CH₄, CO和CO₂的生成与煤种本身及煤结构有很大的关系,与前述煤的热解反应活性一致,SDR的CH₄, CO

和 CO_2 的最大释放温区小于 XJR; 热解过程中产生的 H_2 一般是在热解后期缩聚反应生成^[10], 氢气

的释放温度更多的取决于缩聚反应发生的温度, 两种煤样热解过程中 H_2 的最大释放温区几乎相同。

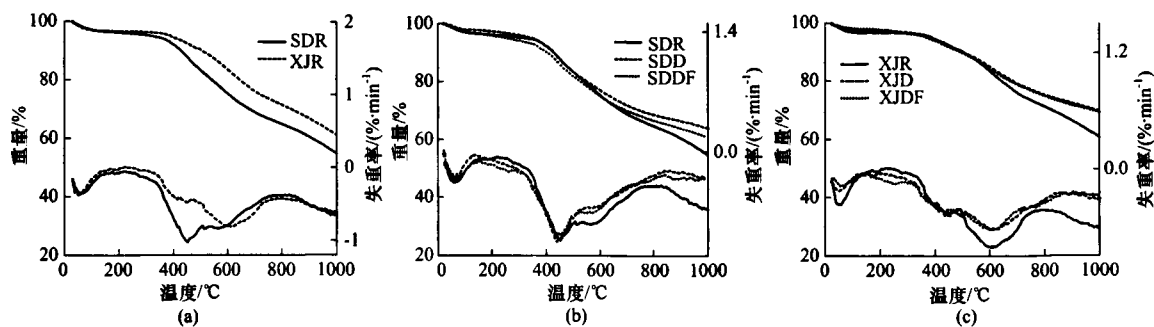


图 1 实验用煤样的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of coal samples used in the experiments

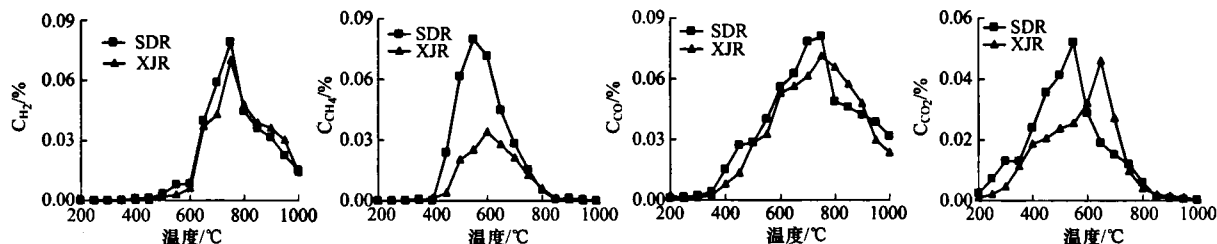


图 2 两种原煤热解过程中产生的 H_2 , CH_4 , CO 和 CO_2 的释放量随温度的变化

Fig. 2 Change of H_2 , CH_4 , CO and CO_2 release during coal pyrolysis with temperature

2.2 固有矿物质对煤热解特性的影响

长期以来,人们对煤进行热解、气化的研究发现,固有的矿物质或添加的一些无机物对煤的热解、气化过程具有明显的催化作用. 碱金属和碱土金属盐、镍和铁的氧化物被认为是最有效的催化剂^[11]. 图 1b 和 1c 所示为 2 种煤样的脱矿煤(SDD 和 XJD)和载铁煤(SDDF 和 XJDF)的热重分析结果与原煤(SDR 和 XJR)的比较. 150~450 °C 时, SDD 的失重量大于 SDR, 同样, XJD 的失重量大于 XJR, 再增加温度则出现原煤的失重量大于脱矿煤, 800 °C 时出现一拐点, 随后原煤的失重更加明显. 450~800 °C 之间的差异说明矿物质的催化作用比较明显, 800 °C 以后的变化应该归于煤中矿物质的分解. 原煤热解中存在的催化作用与其含有的固有矿物质中碱金属、碱土金属及铁含量高的组成特点有着密切的关联. 西部弱还原性煤中固有碱金属、碱土金属矿物质受热过程中分解生成一些碱性氧化物, 如 CaO 等. 碱性氧化物与羧基和酚羟基官能团的相互作用可能导致 K-oxygen 表面官能团的生成, 这些表面官能团被看作是煤表面的活性基点^[3, 12], 这些活性基点的产生较大地提高了煤的裂解活性. 原煤和脱矿煤热解生成的气相产物的总累积释放量结果(图 3)显示, 在 200~1 000 °C 热解温度区间, 脱矿煤的气相产物累积释放量与原煤相差不多. 这与热重结果并不完全一致, 应该是由于固定床实验中的煤样用量远高于热重实验, 气体释放

受扩散的影响较为严重, 挥发份在扩散过程中也存在着缩聚的现象. 在微量热重实验中, 热解产生的挥发分易于逸出. 同时, 原煤中具有催化作用的矿物质协同作用提高了煤的裂解活性, 使更多的重质组分挥发逸出, 而导致原煤的失重量大于脱矿煤.

2.3 铁基矿物质对煤热解特性的影响

图 3 结果显示载铁煤的气相产物累积释放量大于原煤和脱矿煤, 600 °C 后载铁煤的气体增加量更为明显, 这应该与铁的催化活性有着密切的关联. 文献^[13]利用 EXAFS, XANES 和 XRD 对浸渍 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的脱矿煤在裂解过程中铁的化学形态的变化分析发现, 铁化学形态随热处理温度的升高而变化. 铁在热解过程中的催化作用与铁的化学形态有关, 在低温阶段, Fe^{3+} 利用自身的部分 d 空轨道与煤中含氧官能团或不饱和烃中的 π 键相结合, 产生化学吸附^[14], 由于阳离子的正电性对煤中有机结构产生诱导效应, 提高了煤的裂解活性. 随着温度的升高, 铁的形式转变为晶态氧化物, 由于铁的氧化物具有催化一次热解产物中重质组份的作用, 可以降低焦油产率, 增加气态产率^[15-16]. 图 3 中 SDDF 和 SDD 热解的气体产率的差值与 XJDF 和 XJD 的差值相当; 但从图 1b, 1c 可以看出, SDDF 的热解失重量明显大于 SDD, XJDF 的失重量与 XJD 没有明显差别. 这说明铁对 SD 煤的催化作用大于 XJ 煤, 但气相产物的形成仍然与其扩散过程有关.

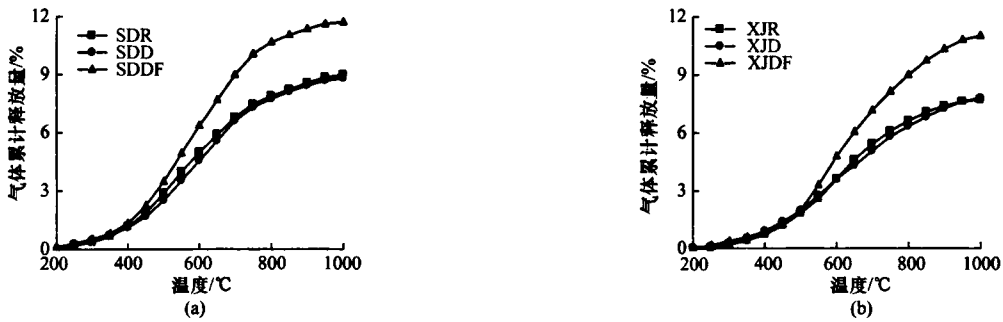


图 3 煤热解过程中产生的总气相产物累积产率随温度的变化曲线
Fig. 3 Change of total gases accumulated yield during coal pyrolysis with temperature

图 4 所示为煤热解过程中 H₂ 的累积释放量随温度的变化曲线,可以看出 SDDF 的释放量明显大于 SDD,而 XJDF 的 H₂ 释放量与 XJD 相当. H₂ 的释放量与煤中含氢量的大小有关,同时受煤热解过程中二次反应及缩合反应影响,与煤的变质程度有关. XJ 煤变质程度高,含氢量低,煤中有机结构芳香度高,在裂解过程产生的重质组分发生缩

聚芳构化反应、缩合反应的几率小,而铁的催化作用更多的表现于缩合反应,所以铁对 XJ 煤的催化作用不明显.相反,SD 煤的变质程度低,含氢量相对高,煤中有机结构的芳香度低,裂解产生的重质组分发生芳构化反应及缩合反应的几率大,铁的催化作用相对明显.

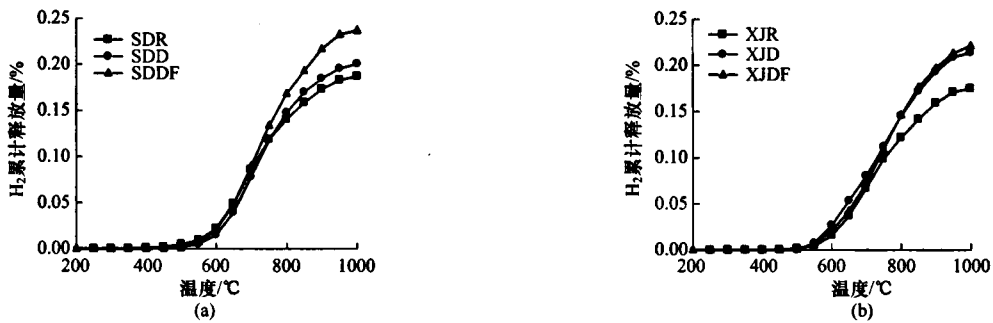


图 4 煤样热解过程产生的 H₂ 累积释放产率随温度的变化
Fig. 4 Change of accumulated release yield of H₂ during coal pyrolysis with temperature

3 结 论

1) 变质程度不同的 SD 和 XJ 煤热解达到最大失重速率温区不同,SD 煤的最大失重速率温区在 450 °C 左右,而 XJ 煤的最大失重速率温区在 600 °C 左右. 气体产物的最大释放温区也随煤变质程度的不同而不同,SD 煤热解生成的 CH₄, CO 和 CO₂ 最大释放温度小于 XJ 煤.

2) 脱矿煤热解的失重量远小于原煤、载铁后的失重量又有所增大,说明煤中固有矿物质存在协同催化作用,且大于铁的催化作用. 载铁煤的气相产物累积释放量远大于脱矿煤和原煤,说明氧化铁具有催化一次热解产物中重质组分的作用.

3) 铁对煤热解过程中氢气的生成具有催化作用,该作用与煤变质程度有关,载铁 SDDF 的 H₂ 释放量明显大于 SDD, XJDF 的 H₂ 释放量与 XJD 的 H₂ 释放量相差不大.

参考文献:

[1] 谢克昌. 煤化工发展与规划[M]. 北京:化学工业出

版社, 2005: 80-96.

[2] 谢克昌. 煤的结构和反应性[M]. 北京:科学出版社, 2002: 211-215.
[3] OZTAS N A, YURUM Y. Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal (I): effect of mineral matter[J]. Fuel, 2000, 79: 1221-1227.
[4] LIU Q R, HU H Q, ZHOU Q, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. Fuel, 2004, 83: 713-718.
[5] SKODRAS G, SAKELLAROPOULOS G P. Mineral matter effects in lignite gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2002(77/78): 151-158.
[6] ALDER J, HVTTINGER K L, MINGES R. Catalytic activity of iron in the water vapour gasification of sulphur-containing cokes [J]. Fuel, 1985, 64: 1215-1219.
[7] 杜 娟. 西部弱还原性煤及其显微组分的热解特性研究[D]. 太原:太原理工大学化学化工学院, 2008.
[8] 杜 腾, 王俊宏, 崔银萍, 等. 西部煤热解过程中气相产物的生成与释放规律[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(5): 694-698.

- DU Juan, WANG Jun-hong, CUI Yin-ping, et al. Forming and releasing of gaseous products of coal during pyrolysis in western China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008, 37(5): 694-698.
- [9] 朱学栋, 朱子彬, 唐黎华, 等. 煤的热解研究 II. 煤化程度对氢气氛下热解的影响[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(3): 262-266.
- ZHU Xue-dong, ZHU Zi-bin, TANG Li-hua, et al. Foundational study on the pyrolysis of coals II: effect of coals rank on pyrolysis in hydrogen atmosphere[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1998, 24(3): 262-266.
- [10] 闫金定, 崔洪, 杨建丽, 等. 热重质谱联用研究兖州煤的热解行为[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(3): 311-315.
- YAN Jin-ding, CUI Hong, YANG Jian-li, et al. Research on pyrolysis behavior of Yanzhou coal using TG/MS[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(3): 311-315.
- [11] 景晓霞, 常丽萍. 矿物质对煤中硫氮在热解气化过程中迁移变化的催化作用[J]. 工业催化, 2004, 12(10): 13-17.
- JING Xiao-xia, CHANG Li-ping. The catalytic effects of minerals in coal on transition of nitrogen and sulfur during coal pyrolysis and gasification[J]. Industrial Catalysis, 2004, 12(10): 13-17.
- [12] MIMS C A, PABSTL J K. Role of surface salt complexes in alkalicalcatalysed carbon gasification[J]. Fuel, 1983, 62: 176-179.
- [13] 朱珍平, 顾永达, 吴东, 等. 煤裂解过程中负载化学形态的变化[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(1): 48-53.
- ZHU Zhen-ping, GU Yong-da, WU Dong, et al. Change of chemical forms of iron loaded on coal during pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(1): 48-53.
- [14] 许莹, 孙小星, 胡宾生. 催化剂对混合煤在快速热解过程中的影响[J]. 化学工程, 2007, 35(4): 65-71.
- XU Ying, SUN Xiao-xing, HU Bin-sheng. Effect of combustion catalysts on mixed-coal rapid pyrolysis[J]. Chemical Engineering, 2007, 35(4): 65-71.
- [15] SCHAFFER H N S. Pyrolysis of brown coals 1: decomposition of acid groups in coals containing carboxyl groups in the acid and cation forms[J]. Fuel, 1979, 58: 667-672.
- [16] 朱廷钰, 王洋. 氧化铁与碳酸铁对煤温和气化的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(2): 203-207.
- ZHU Ting-yu, WANG Yang. Effect of Fe_2O_3 - K_2CO_3 on coal mild gasification[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2000, 16(2): 203-207.

(责任编辑 骆振福)