

# 天然焦的微观结构及催化气化特性

林良生, 赵长遂, 庞克亮, 向文国

(东南大学 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

**摘 要:** 利用 X 射线衍射(XRD)技术分析了天然焦和烟煤的微观结构特性, 在 TGA92 型热重分析仪上采用非等温重法进行了天然焦试样的气化反应特性试验, 研究了不同添加量的钾、钙基催化剂对气化反应过程的影响, 采用 Freeman-Carroll 方法计算了天然焦的气化动力学参数。结果表明, 天然焦的有序化程度要高于烟煤, 化学活性较低, 但两者物理性质相似; 钾基催化剂对天然焦样品的气化反应有明显的催化作用, 随着钾含量的进一步增加, 碳转化速率的增长速率逐渐减缓; 钙基催化剂亦能有效地促进天然焦的气化, 随着钙含量的增大, 碳转化率先增后降, 存在一最佳 Ca 含量。

**关 键 词:** 天然焦; 气化; XRD; 钾; 钙; 动力学

中图分类号: TQ517 文献标识码: A

## 引 言

天然焦是煤接触岩浆岩受热分解后的固体残余物, 即是在岩浆岩侵入煤层中或煤层附近, 煤层受热烘烤而干馏变成的。天然焦的热值大都在 18~30 MJ/kg 之间<sup>[1]</sup>, 我国储量丰富, 尤其是在能源消费集中地——华东地区, 总储量约有  $2 \times 10^9$  t<sup>[2]</sup>, 但随着煤的开采而被弃置于大自然中。因而在当今世界能源紧缺的形势下, 合理利用这一高热值的碳燃料有利于缓解我国能源短缺问题。

天然焦的气化是一种洁净煤技术。目前国内, 煤焦—CO<sub>2</sub> 气化大多以易燃性煤作原料, 而还没见有以天然焦为原料的<sup>[3~5]</sup>。X 射线衍射技术(XRD)是研究固体结构的有力工具。通过 X 射线衍射对煤焦结构进行分析, 可获得微晶结构以及芳香族结构大小与排列、键长、原子分布等信息<sup>[6~7]</sup>。为了更好地研究天然焦的气化特性, 本文首先采用 XRD 技术将天然焦与烟煤进行比较, 分析了天然焦的微观结构。

天然焦是一种高变质程度的煤, 化学组成结构较为复杂, 因而要获得较好的气化效果, 必须有适当

的气化条件和有效的催化剂。由于 K 具有较强的腐蚀性, 在锅炉实际运行中易造成结渣, 易堵塞煤焦颗粒的气孔, 至今有关 K 直接作为催化剂的文献较少, 而一般把 K 作为催化剂助剂。而较多使用的催化剂是钙基化合物: Franklin 等人发现含钙的矿物质, 可以降低焦油产率, 认为钙对煤中的羟基裂解具有催化作用<sup>[8]</sup>; Khan 的研究也表明, 氧化钙的添加有利于焦油的裂解<sup>[9]</sup>; Chiu Kin 的研究表明, 氧化钙可以通过催化酮二烯醇异构化反应而促进酚类的裂解<sup>[10]</sup>; Yoon 等人的实验表明, 石灰石可以增强焦油的裂解程度和速度, 能提高煤气中的氢气、甲烷以及二碳烃的含量<sup>[11]</sup>; 朱廷钰等人认为添加 CaO 对焦油裂解具有明显的催化作用, 能固硫和固 CO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>。为研究比较, 本文选取鲜用的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和常见的 CaO 作为催化剂, 并相应制备了不同浓度的试样, 来探究两者对天然焦气化特性的作用与差异, 同时采用 Freeman-Carroll 方法对试验数据进行了动力学参数分析, 为今后更有效地气化天然焦提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

试验以徐州沛城煤矿天然焦、徐州韩城烟煤为原料, 其煤质分析结果如表 1 所示, 可以看出, 相比于烟煤, 天然焦具有高炭、低灰、低水、低挥发分和高热值的特点, H、O 含量较低。试验过程中天然焦、烟煤的粒径均在 100 μm 以下, 平均粒径为 31 μm。

### 1.2 试验设备

试样的微观结构测定试验是在日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-III A 型旋转阳极 X-射线衍射仪上进行的, X-射线衍射仪为 CuKα 靶, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 衍射角 2θ 为 20~60°, 波长 λ=1.540 6 Å。

收稿日期: 2007-03-23; 修订日期: 2007-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90410009)

作者简介: 林良生(1982-), 男, 福建武平人, 东南大学硕士研究生。

热重实验在 TGA92 型常压热重分析仪上进行的。

### 1.3 试验流程

将试样置于质量分数为 99.99% 的流率为 65

ml/min N<sub>2</sub> 氛围下以 20 °C/min 的升温速率升到 900 °C, 然后将氮气流切换成 32.5 ml/min 的 CO<sub>2</sub> 和 32.5 ml/min 的 N<sub>2</sub> 混合气, 恒温气化 90 min。

表 1 试样的工业分析和元素分析数据

	工业分析/ % (空气干燥基)				元素分析/ % (干燥无灰基)					$Q_{\text{net, ad}}$ /MJ·kg <sup>-1</sup>
	M	A	V	FC	C	H	O	N	S	
天然焦	0.81	16.15	9.05	73.99	93.12	1.99	3.21	1.10	0.58	26.59
烟煤	1.77	23.52	28.73	45.98	80.47	5.10	12.19	1.46	0.78	23.08

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 气化反应动力学方程的建立

热重(TG)试验是采用非等温升温但等温气化的方法, 考虑到天然焦自身组成结构的复杂性, 运用分析煤的混合反应模型来模拟天然焦的气化, 一般表达式为:

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (1)$$

式中:  $n$ —反应级数;  $X$ —煤焦气化碳转化率, %, 其定义为:

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_{\text{ash}} - W_{\text{cat}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $W_0$ —气化反应开始时样品质量, 为  $W_0 = W - M_{\text{ad}} - V_{\text{ad}}$ , mg;  $W$ —未加热时热天平中样品初始质量, mg;  $M_{\text{ad}}$ —初始样品含水量(分析基), mg;  $V_{\text{ad}}$ —初始样品含挥发分量(分析基), mg;  $W_t$ —反应中任意时刻样品质量, mg;  $W_{\text{ash}}$ —样品中灰分质量, mg;  $W_{\text{cat}}$ —样品中催化剂质量, mg。

$k$  是气化反应速率常数, 用著名的 Arrhenius 方程表示:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

式中:  $A$ —指前因子;  $E$ —活化能, kJ/mol;  $T$ —相应温度, °C。

采用 Freeman—Carroll 方法<sup>[13]</sup>, 即:

$$\ln \frac{dX}{dt} = -\frac{E}{2.303RT} + n \ln(1-X) \quad (4)$$

式中:  $R$ —普适气体常数, 取值  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

$\ln \frac{dX}{dt}$  对  $\ln(1-X)$  作图, 得一直线, 取截距即可求得活化能  $E$ 。

对式(1)取对数, 得:

$$\ln \frac{dX}{dt} = \ln k + n \ln(1-X) \quad (5)$$

$\ln \frac{dX}{dt}$  对  $\ln(1-X)$  作图, 同样可得一直线, 取截距即可求得气化反应速率常数  $k$ 。

把  $E, k$  的数值代入式(3)即可得到指前因子  $A$ 。

### 2.2 试样的微观结构

用高浓度的 HCl、HF 依次分别酸化天然焦和烟煤, 在 65 °C 的恒温水浴恒温 30 min, 然后过滤, 达到去灰的目的, 再送进烘箱干燥, 最后碾磨成粒径小于 100  $\mu\text{m}$  的颗粒, 在 X 射线衍射仪上进行衍射试验。

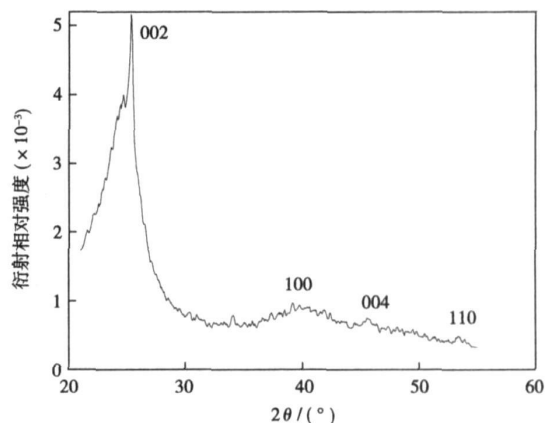


图 1 天然焦的 XRD 曲线

不同变质程度的煤具有不同的化学结构, X 射线衍射方法是进行煤晶核结构分析的有效手段, 也是有效揭示煤焦中碳原子排列的有序程度的途径。图 1 和图 2 分别为天然焦、烟煤的 XRD 特性峰谱图, 其中 002 和 004 表示芳香层片的平行定向程度, 100 和 110 表示芳香层片的大小。从图中看出天然焦有 4 个明显的衍射峰, 烟煤有 3 个, 缺少 004 峰, 且 002 峰明显弱于天然焦的 002 峰, 说明天然焦的分子结构单元中芳环层数增多, 有序化程度增强; 天然焦的 100 和 110 峰也强于烟煤的相应峰, 可知天

然焦分子结构单元中芳香层比烟煤大。比较两图还可以发现,天然焦和烟煤的衍射图在一定程度上相似,这说明两者物理性质相近,只是由于天然焦分子的平行定向程度和芳香层片均高于烟煤,因而其化学反应活性低于烟煤。

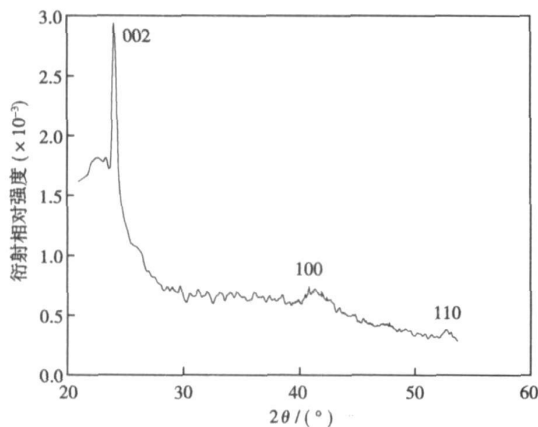


图2 烟煤的XRD曲线

### 2.3 催化剂浓度的影响及动力学分析

#### 2.3.1 钾基催化剂对天然焦-CO<sub>2</sub> 气化反应特性的影响

常压下采用浸渍法将 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 浸入天然焦中,配置 K 浓度分别为 0.0%、1.0%、2.7%、3.6% (按 K 原子质量百分含量)的 4 种试样,然后送入烘箱中在 110 °C 下烘干,保持 120 min,然后冷却至室温,再碾磨成粒径小于 100 μm 的颗粒,最后于常压热重分析仪上在 900 °C 下进行天然焦-CO<sub>2</sub> 气化试验。

图3为同 K 浓度的天然焦气化的对比曲线;图4为反应结束时不同 K 含量下的碳转化速率对比曲线如图3和图4所示。从图中可以看出,在一定反应温度、反应时间条件下,天然焦在 K 的催化作用下转化率迅速增大,3.6%的试样最终达到 75%,为不加催化剂试样 18%的 4 倍多,当 K 原子含量超过 2.7%后,碳转化率增加幅度趋于平稳。

天然焦气化是典型的气-固非均相反应,包括扩散、吸附、反应和脱附等几个步骤。煤焦气化时在煤焦表面吸附游离氧,形成碳-氧络合物。加入 K 后, K 吸附于天然焦颗粒表面,从而加速了此络合物的分解,同时将干净的对 CO<sub>2</sub> 是有活性的碳氧表面暴露出来。加速反应是由碳酸钾按以下方式交替还原和再形成引起的: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 首先与碳生成 CO 和 K, 这样钾被送入气相并任意地与 CO<sub>2</sub> 反应,生成 CO 和氧化钾。氧化钾可以进一步与 CO<sub>2</sub> 反应生成 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 它沉淀在碳表面上,因而能发生再形成反应,

利于气化反应的进行<sup>[14]</sup>。从图4可知,随着 K 含量的增大,天然焦的碳转化速率有所减缓,原因是过量的催化剂覆盖在碳表面,减小了碳与气化剂接触空间,不利于碳-氧络合物的形成,从而气化减弱。

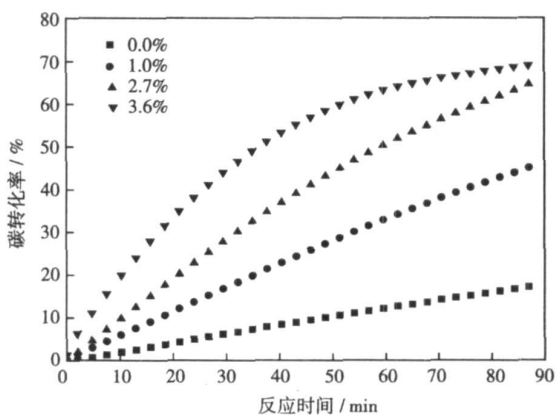


图3 不同 K 浓度下的气化反应特性

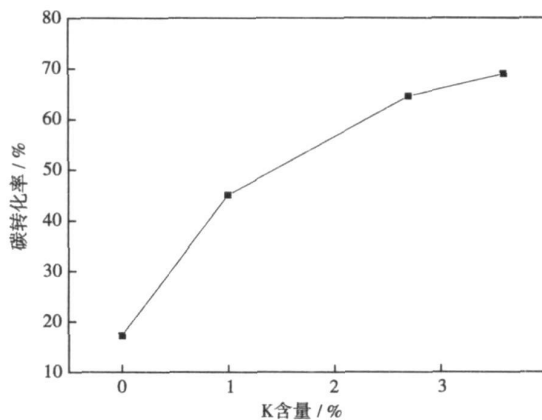


图4 不同 K 浓度下的碳转化率对比曲线

#### 2.3.2 钙基催化剂对天然焦-CO<sub>2</sub> 气化反应特性的影响

将 CaCO<sub>3</sub> 分析纯试样在常压 900 °C 下煅烧 2 h, 然后将产物溶于水形成 Ca(OH)<sub>2</sub> 后,置于烘箱中烘干,再在常压 900 °C 条件下于马弗炉中煅烧 2 h 后制得 CaO, 将 CaO 与天然焦机械混合,制备 5 种试样,使 Ca 原子的质量分数分别为 0%、0.7%、2.1%、3.6%和 5.0%,然后将样品置于常压热重分析仪上,在 900 °C 下进行天然焦-CO<sub>2</sub> 气化试验。气化反应特性曲线如图5所示;图6为反应结束时不同 Ca 含量下的气化对比曲线。

由图5可见,与不加 Ca 催化剂相比,加 Ca 对天然焦气化有明显的催化效果,但 Ca 含量过高,效果却变差,由图6可见,在一定反应温度、反应时间条

件下, 随着 Ca 浓度的增大, 碳转化率先增后减, 转折点对应于 2.1% 左右的 Ca 含量, 此时试样的碳转化率达到最大值。这表明, 在天然焦—CO<sub>2</sub> 气化反应中催化剂的加入量应适中, 如催化剂的量过小则催化效果不明显, 催化剂量过大则天然焦气孔被堵塞, 减弱气化效果。庞克亮等人也曾提到催化剂(碱金属)有个最佳浓度<sup>[15]</sup>。从图 5 中还可以看出, Ca 含量为 5.0% 时, 碳转化速率开始增长很快, 气化 30 min 后增长趋势减缓并逐渐趋于一较小的定值, 这是因为在天然焦颗粒表面 Ca 含量较大, 快速促进气化, 但随着气化的深入, 天然焦颗粒粒径变小, 外表面被大量 CaO 包围, 粒孔被堵塞, 减弱气化。

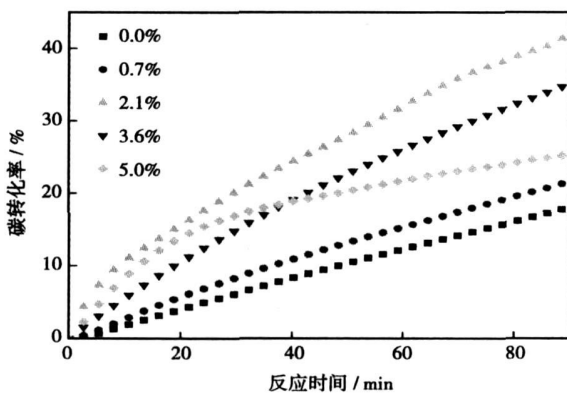


图 5 不同 Ca 浓度下的气化反应曲线

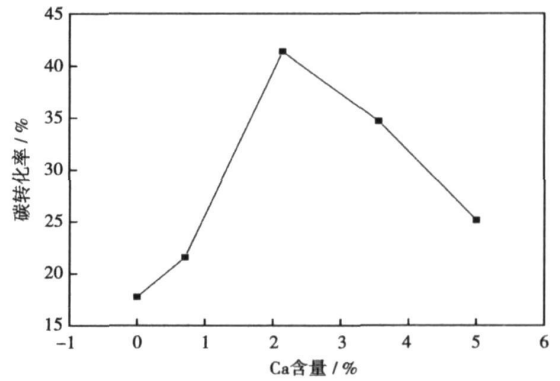


图 6 不同 Ca 浓度下碳转化率对比曲线

### 2.3.3 动力学分析

针对 K、Ca 两种催化剂的试验数据, 利用动力学方程求解, 得到结果如表 2 所示。从表中可看出, 随着 K、Ca 浓度的增大, 相应试样的活化能  $E$  和指前因子  $A$  均在不断减小, 气化的活性增强, 而随着 Ca 含量的增大, 活化能  $E$  和指前因子  $A$  均先减小后有所增大, 但两者变化幅度不大; K 的活化能  $E$  和指前因子  $A$  总体上均比 Ca 的小, 从而证实了试验结果的合理性。另外, Ca 的催化效果没有 K 好, 一个重要的原因是 K 采用的是浸渍法, 而 Ca 由于 CaO 难溶于水, 故采用机械混合法使之附于天然焦颗粒表面。

表 2 天然焦气化动力学参数

	K 含量 / %				Ca 含量 / %			
	0.0	1.0	2.7	3.6	0.7	2.1	3.6	5.0
$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	227.94	205.29	193.68	171.34	221.84	204.61	208.36	211.83
$A / \text{s}^{-1}$	13.22	11.91	11.24	9.94	12.87	11.87	12.09	12.29

## 3 结 论

(1) 通过 XRD 分析了天然焦和烟煤的微观结构, 结果显示天然焦的分子结构单元有序度较烟煤高, 化学反应活性比较低, 但物理性质相似。

(2) 运用 Freeman-Carroll 方法对天然焦气化数据进行了动力学分析, 随着 K 含量的增大, 活化能  $E$  和指前因子  $A$  均逐渐减小; 随着 Ca 含量的增大, 活化能  $E$  和指前因子  $A$  均先减小后有所增大, 但两者变化幅度不大。

(3) K 对天然焦气化有明显的催化作用, 随着 K 浓度的增大, 天然焦的气化活性增强, 但碳转化速率

的增强幅度逐渐减慢。

(4) Ca 亦能有效促进天然焦气化, 随着 Ca 浓度的增大, 天然焦的气化活性先增后减, 有个最佳 Ca 浓度。

### 参考文献:

- [1] 庞克亮, 向文国, 赵长遂. 天然焦的热解及动力特性[J]. 东南大学学报, 2006, 36(5): 751—754.
- [2] 江 明. 天然焦及其综合利用[J]. 煤炭加工与综合利用, 1995, 6: 46—48.
- [3] QIU JIESHAN, HE XIAOJUN, SUN TIANJUN, et al. Coal gasification in steam and air medium under plasma conditions—a preliminary study [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85: 969—982.
- [4] SHINOBU SUGIYAMA, NAOKI SUZUKI, YOSHITAKA KATO, et al.

Gasification performance of coals using high temperature air [ J ] . Energy, 2005, 30: 399- 413.

[ 5 ] 房永征, 钱湛芬, 杨俊和 等. 焦炭的深层反应[ J ] . 燃料与化工, 1999, 29: 301- 305.

[ 6 ] TAKAGI H, MARUYAMA K, YOSHIKAWA N, et al. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment[ J ] . Fuel, 2004, 83(17/ 18): 2427- 2433.

[ 7 ] ZUBKOVA VALENTINA V. X-ray investigation of transformation in coal organic mass during heating[ J ] . Fuel, 2004, 84(6): 755- 762.

[ 8 ] FRANKLIN H D, PETERS W A. Effect of calcium minerals on the rapid pyrolysis of bituminous coal[ J ] . Ind Eng Chem Process Des & Dev, 1981, 20(4): 670- 674.

[ 9 ] KHAN M R, SESHADRI K. Compositional changes in the mild gasification liquids produced in the presence of calcium compounds[ J ] . Fuel Processing Technology, 1991, 27: 83- 94.

[ 10 ] CHIU KIN S L, CHEN P, LONGWELL J P, et al. Thermal reactions of m-cresol over calcium oxide between 350 and 600 °C[ J ] . Fuel, 1987, 66: 525- 531.

[ 11 ] YOON K J, WALKER P L, MULAY L N, et al. Benzene hydrogenation over iron; I. specific activities and kinetic behavior over unsupported iron and iron dispersed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Carbon and doped carbon[ J ] . Ind Eng Chem Process Des & Dev, 1983, 22: 519.

[ 12 ] 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, 2002 28(1): 36- 39.

[ 13 ] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[ M ] . 北京: 科学出版社, 2002.

[ 14 ] 谢克昌. 煤的结构与反应性[ M ] . 北京: 科学出版社, 2002.

[ 15 ] 庞克亮, 向文国, 梁 财, 等. 在碱金属催化作用下煤焦与 CO<sub>2</sub> 的气化反应[ J ] . 动力工程, 2006, 26(1): 141- 144.

(编辑 单丽华)

新技术、新产品

## H 级技术在 M501G1 燃气轮机中应用

《Modern Power Systems》2006 年 2 月号报道, 在 M501G1 燃气轮机中, MHI(三菱重工)已把一些为 H 级技术开发的先进特性加到它的 G 级平台, 以便为 60 Hz 市场提供一型高性能、且耐用的燃机。

于 2003 年 6 月开始, 在 MHI 内部的联合循环装置进行了广泛试验以后, 第一台基于 G1 燃气轮机的装置正在美国俄勒冈州建造。多达 15 台 M501G1 机组已被日本、台湾和美国订购或计划订购。

主要的设计特点:

压气机: 对原来的 G 压气机未作修改。

燃烧室: 使用了 MHI 的低 NO<sub>x</sub> 燃烧室技术, 使 NO<sub>x</sub> 排放达到 15 mg/kg 或更低值。

涡轮: 使用先进的 CFD(计算流体力学)和传热技术升级改进第一列静叶、第一列动叶和第二列静叶叶型的形状和内部冷却回路。其余各级动叶和静叶的叶型与 G 相同。

材料: 材料没有变化, 即燃烧室、热燃气通路和转子材料均与 G 相同。四级涡轮的动叶均使用 MGA1400 镍基超耐热合金。静叶材料是惯用的铸造的 MGA2400 镍基超耐热合金。

排气扩压器: 加工成叶型形状的外套被安装在排气切向支杆上, 以便得到更好的涡轮排气扩压器效率。

冷却: 除了第一列涡轮动叶片环以外, M501G1 的冷却蒸汽设计与 M501G 的相同。使用蒸汽冷却涡轮叶片环和燃烧室过渡段。

M501G 和 M501G1 燃气轮机的比较

	M501G1	M501G
燃气轮机输出功率/MW	264	254
燃气轮机效率/%	39.1	38.7
燃气轮机的热耗率/kJ·(kWh) <sup>-1</sup>	9 210	9 295
压气机级数	17	17
压比	20	20
空气流量/kg·s <sup>-1</sup>	567	567
燃烧室型式	蒸汽冷却的干式低 NO <sub>x</sub> 型	蒸汽冷却的干式低 NO <sub>x</sub> 型
火焰筒数目	16	16
涡轮进口温度/°C	1 500	1 500
排气温度/°C	597	596
涡轮级数	4	4
涡轮叶型型式	先进的	基本的
排气扩压器支杆外套	叶型式的	平直的
二次空气系统	先进的(薄片密封)	基本的(刷密封)

Coal-water-slurry is a kind of non-Newtonian fluid, composed of liquid-and-solid two-phase substance. Being subjected to many influencing factors, its rheological properties and stability are very complicated, and play a decisive role in pipeline transmission and combustion performance. With the help of a coal-water-slurry viscosity meter, a rheological measurement has been made of the slurry, which has a mass concentration of over 60%. The influence of temperature, concentration and additives on the rheological properties of the slurry has also been studied. The visual viscosity of the slurry will decrease with an increase of temperature and increase with an increase of the slurry concentration. An introduction of additives will greatly improve the rheological properties of the slurry. Through a study of stability of the slurry, the authors have concluded that its stability will decrease with an increase of its concentration, and is related to coal ranks. A proper amount of additives can improve its stability and the latter will decrease with an increase of temperature. As judged from the comprehensive cost-effective viewpoint of the slurry transmission, its transmission temperature at between 20 and 40 °C has been regarded as appropriate. **Key words:** coal-water-slurry, rheological properties, stability, influencing factor

天然焦的微观结构及催化气化特性 = **Microstructure of Natural Coke and its Catalytic Gasification Characteristics**[刊, 汉] / LIN Liang-sheng, ZHAO Chang-sui, PANG Ke-liang, et al (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(2). — 206 ~ 210

By utilizing XRD (X-ray diffraction) technology, analyzed were the microstructure characteristics of natural coke and bituminous coal. Based on the non-isothermal thermogravimetry performed by using TGA 92 type thermogravimetric analyzer, an experiment has been conducted of the gasification reaction characteristics of natural coke samples. The influence of potassium-and-sodium-based catalyst added in different amounts on the gasification reaction process has also been studied. The gasification dynamic parameters of the natural coke were calculated by employing Freeman-Carroll method. The results of the calculation show that the orderliness degree of the natural coke is higher than that of bituminous coal and its chemical activity is relatively low. The physical properties of the two are similar. Potassium-based catalysts play a conspicuous catalytic role in the gasification reaction of the natural coke samples. With an increase of the potassium content, the carbon transformation rate will tend to assume a relatively small value. The calcium-based catalysts can also effectively promote the gasification of the natural coke. With an increase of the calcium concentration, the gasification rate will first increase and then decrease. **Key words:** natural coke, gasification, XRD (X-ray diffraction), potassium, calcium, dynamics