

# 钙基添加剂对煤慢速和快速热解行为的影响

刘慧君,周锦文,王 杰

(华东理工大学资源与环境工程学院,上海 200237)

**摘要:**在固定床反应器上对淮北煤(Hub)进行热解实验,测定了气体、焦油和焦炭的产率、主要气体的累积释放量以及苯、甲苯和二甲苯(BTX)产率,旨在考察2种常见钙基添加剂  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对煤慢速和快速热解的影响。在慢速热解情况下,无论  $\text{CaCO}_3$  还是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  都使焦炭产率明显降低,气体产率上升,焦油产率有所下降,BTX产率增大,但  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的作用较强。在快速热解情况下,钙基添加剂使焦油产率略有下降,气体和焦炭产率略有增大,但增加不明显。由此表明,钙基添加剂在慢速热解时对焦油二次裂解及对煤焦分解的作用较大。

**关键词:**煤热解;碳酸钙;氢氧化钙

中图分类号:TQ530.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)03-0070-03

## Effects of Ca-based additives on behaviors of slow and fast coal pyrolysis

LIU Hui-jun, ZHOU Jin-wen, WANG Jie

(School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Experiments are performed in a fixed bed reactor to investigate the effects of two common Ca-based additives,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , on both slow and fast pyrolysis of HuaiBei coal (Hub). The yields of liquid and char, the cumulative amount of main gaseous products ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) and the yields of BTX (benzene, toluene and xylene) are determined. In the case of slow pyrolysis, the addition of Ca-based additives to coal results in slight reduction of the tar yield, with a remarkable decrease in the char yield and an increase in the gas yield, and also results in a significant enhancement in the yields of BTX.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  shows a stronger effect than  $\text{CaCO}_3$ . In the case of fast pyrolysis, Ca-based additives lead to only slight reduction of the tar yield, with slight increase in the yields of char and gaseous product. It is suggested that Ca-based additives exhibit greater effect on the secondary cracking of tar and decomposition of char during slow pyrolysis.

**Key words:** coal pyrolysis;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

煤热解是重要的煤转化过程,而且煤气化、燃烧和液化也涉及煤热解的初始过程。石灰石和氧化钙等钙基添加剂,来源丰富,价格便宜,可用于改善热解产物的组成,作为含硫气体的吸收剂等用途。因此,关于钙基添加剂对煤热解过程的影响,受到了国内外学者长期的关注<sup>[1-3]</sup>。Franklin等<sup>[4]</sup>利用金属丝网快速热解装置进行了煤热解实验,观察到添加氧化钙使煤焦油的产率降低,气体和焦炭的产率增大。贾永斌等<sup>[5]</sup>通过流化床煤热解实验,同样证实了氧化钙具有促进焦油裂解的作用,但其作用在700℃以下较为明显。Zhu等<sup>[6]</sup>报道,在慢速热解过程中,添加氧化钙有利于提高BTX和PCX(苯酚、甲酚和二甲酚)的产率。管仁贵等<sup>[7]</sup>的实验表明,钙基添加剂在煤慢速热解过程中具有较高的固硫活性。本文侧重比较了在慢速和快速热解情况下钙基添加剂的作用,并对2种常见钙基添加剂作了比较。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验原料

所用淮北煤为烟煤,粒径在0.15 mm左右,其工业分析及元素分析见表1。钙基添加剂为  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,均为分析纯,粒径在0.050~0.071 mm。

表1 淮北煤工业及元素分析 质量分数/%

工业分析(空气干燥基)				元素分析(干燥无灰基)				
水分	灰分	水分	灰分	水分	灰分	水分	灰分	水分
1.04	10.73	14.46	73.77	84.91	5.75	1.26	0.48	7.60

### 1.2 实验装置及流程

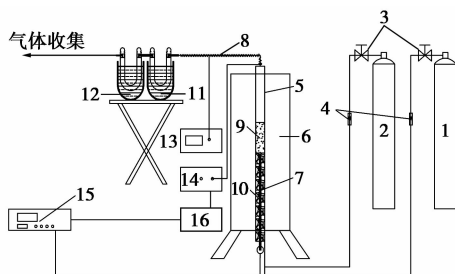
图1为固定床热解实验装置流程图。称取2g左右的样品(原煤或者与钙基添加剂物理混合后的煤样),置于反应管的恒温区,以氮气为吹扫气,流速为200 mL/min。慢速热解指样品从室温逐渐

收稿日期:2010-10-13;修回日期:2011-01-26

基金项目:“973”子课题(2010CB227005-03)资助

作者简介:刘慧君(1984-),女,硕士生;王杰(1961-),男,博士,教授,博士生导师,一直从事煤化工领域的科学研究与技术开发,021-64252853,jwang2006@ecust.edu.cn。

升温,升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,最终温度为 $900^{\circ}\text{C}$ 。在快速热解过程中,先将反应管升温至 $900^{\circ}\text{C}$ ,然后将悬挂于反应管上方的样品迅速拉入加热区。此时样品的升温速率约为 $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。热解生成的焦油用2个串联U形管收集。第1个U形管置于冰水中,第2个U形管置于液氮中。热解气体用气袋收集,从 $150^{\circ}\text{C}$ 开始每隔 $50^{\circ}\text{C}$ 收集1个气袋,直至终温 $900^{\circ}\text{C}$ ,由各个气袋中气体的量计算气体累积释放量。反应结束后,分别称取煤焦质量及焦油质量,除去添加剂转化成 $\text{CaO}$ 的量,以原煤为基准,计算出焦炭和焦油产率。



1—氮气瓶;2—空气瓶;3—变压阀;4—转子流量计;5—刚玉反应管;6—硅炭管加热炉;7—热电偶;8—加热带;9—热解样品;10—陶质热料;11—冰水冷阱(1#冷阱);12—液氮冷阱(2#冷阱);13—温度显示仪;14—可调变压器;15—温控仪;16—电源

图1 热解实验装置流程图

### 1.3 分析方法

BTX 组成用气相色谱仪(Agilent 6820 GC, FID, HP-5 毛细管色谱柱)分析。 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  等主要气体用气相色谱(Agilent 6820, TCD, HP-7 毛细管色谱柱)分析。煤中元素(C、H 和 N)分析用元素分析仪((Elementar Vario EL III)测定。煤中硫元素用库伦法(CLS-2 仪)分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 对煤热解产物产率的影响

表2显示在慢速热解情况下添加不同量氢氧化钙或碳酸钙时焦炭、焦油及气体的产率,其中气体产率由差减法所得。由表2可见,无论在添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 还是在添加 $\text{CaCO}_3$ 的情况下,焦炭产率都呈降低趋势,气体产率呈增加趋势,且随添加剂量增加这种趋势变得更明显;同时,焦油产率都有所降低。这说明,2种添加剂均在一定程度上促进了焦油的二次分解,但 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比 $\text{CaCO}_3$ 促进效果更显著。不过与流化床热解的结果比较<sup>[5]</sup>,其作用明显较弱。其原因在于,在流化床中,焦油与添加剂之间的接触充分,从而使添加剂发挥出较大的催化作

用,而在本实验过程中,焦油与添加剂之间的接触仅限于焦油从煤逸出的瞬间,可能削弱了添加剂的催化效果。值得注意的是,2种添加剂均使焦炭产率明显下降,有悖于一般文献报道中焦油二次裂解使部分焦油缩聚从而使焦炭产率增大的结果。由此笔者认识到,在慢速热解过程中,钙添加剂不仅对焦油的裂解具有催化作用,而且能促进煤焦结构的分解,这一见解将结合更多的实验数据加以进一步说明。

表2 慢速热解情况下添加不同量氢氧化钙或碳酸钙时焦炭、焦油及气体的产率 %

	焦炭产率	焦油产率	气体产率
原煤	84.84	9.01	6.16
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量(质量分数)			
5%	83.19	8.49	8.32
10%	78.43	8.32	13.25
15%	77.67	8.13	14.2
$\text{CaCO}_3$ 添加量(质量分数)			
10%	82.68	8.67	8.65
15%	81.83	8.56	9.61

表3 快速热解情况下淮北煤在添加与没有添加钙基添加剂时焦炭、焦油及气体的产率 %

煤样	焦炭产率	焦油产率	气体产率
原煤	84.75	8.50	6.75
添加10% $\text{CaCO}_3$ (质量分数)	84.98	8.24	6.78
添加10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (质量分数)	85.25	7.95	6.81

表3显示在快速热解情况下淮北煤在添加与没有添加钙基添加剂时焦炭、焦油及气体的产率。由表3可知,与慢速热解的结果相比,在没有添加剂时,焦炭产率增大,而焦油产率较低,说明在快速热解过程中由于煤样温度迅速上升,瞬时析出的挥发分受到高温的二次裂解的程度较大,导致焦油产率降低,煤焦产率增大。但由于热效应对焦油二次裂解的影响较大,掩盖了添加剂的催化作用,所以在快速热解时添加钙基添加剂对热解产物的影响较小,但焦油产率仍有一些降低,说明添加剂对焦油二次裂解仍有所影响。

### 2.2 对煤热解气体产物的影响

图2为慢速热解情况下淮北煤在有钙基添加剂时主要气体产物随温度的累积释放量。由图2可以看出, $500^{\circ}\text{C}$ 以前,气体释放量都比较小,大部分气体是在 $500^{\circ}\text{C}$ 以后释放的。在添加氢氧化钙时, $\text{H}_2$

