

# 等离子体热解煤制乙炔结焦机理的研究

朱桂林, 孟月东, 舒兴胜, 方世东

(中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031)

**摘要:**利用新疆长焰煤为原料在 2 MW 等离子体热解煤制乙炔中试装置上进行热解实验时反应器壁上有结焦物生成。为了有助于实验中减少乃至避免它们的生成,通过 SEM 以及 XRD 方法对这些结焦物进行了研究。结果表明:位于反应器不同部位处的结焦物具有不同的微观形貌。在此基础上推测了结焦物的生成机理,即混合段壁侧结焦物通过铜的催化作用生成,第 1 以及第 2 反应段壁侧结焦物由煤粉碎片所组成;相应的气体侧结焦物则分别通过气-固、气-固以及焦油的吸附/去氢反应生成。结焦物的石墨化程度往下游方向逐渐增强,这一现象由结焦物自身石墨化属性所决定。

**关键词:**煤;等离子体;热解;结焦物;SEM;XRD

**中图分类号:** TQ 530.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-9954(2010)03-0099-04

## Mechanism of carbon deposits formed during plasma pyrolysis of coal for acetylene production

ZHU Gu-liu, MENG Yue-dong, SHU Xing-sheng, FANG Shi-dong

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui Province, China)

**Abstract:** The carbon deposits were formed on the reactor wall during plasma pyrolysis of Xinjiang candle coal in the 2 MW plasma pyrolysis pilot-plant. To make for reducing or avoiding their formation during the experiment, these carbon deposits were studied by the scanning electronic microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) methods. The result shows that the carbon deposits located at different parts in the reactor present a distinguishing microscopic pattern, and their formation mechanism is deduced. The wall-side carbon deposits of the mixing sector are formed through copper catalysis, while wall-side carbon deposits of the first and second reaction sectors are composed of coal powder fragments. The gas-side carbon deposits accordingly are formed by gas-solid, gas-solid and tars absorption/dehydrogenation reaction respectively. The graphitization degree of the carbon deposits increases downwards, which depends on their own graphitization property.

**Key words:** coal; plasma; pyrolysis; carbon deposits; SEM; XRD

热等离子体具有高温、高焓以及富含活性物种等独特的优点,根据这些特点发展而来的热等离子体技术近来在工业领域得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。等离子体热解煤制乙炔是该技术的一项潜在应用,不过该工艺仍然存在着一些问题亟待解决,尤其是在反应器壁上的结焦物问题。它们的生成使得反应器通道变窄甚至使之阻塞,严重地影响了系统的连续运行以及安全性,是该工艺未来工业化的一个巨大障碍。本文研究了以新疆长焰煤为原料在 2 MW 等离子体热解煤制乙炔中试装置上进行热解实验时反应器壁上生成

的结焦物,并对反应器不同部位处结焦物的微观形貌以及石墨化程度进行了表征,而且在此基础上对结焦机理进行了推测。

### 1 实验部分

实验所用的等离子体热解煤制乙炔中试装置主要由 V 型等离子体发生器,进料系统,混合段、2 段石墨内衬反应器,淬冷系统,气体采样系统以及贮液器等组成,如图 1 所示。V 型等离子体发生器的阴极和阳极由金属钨制成,实验时首先在这 2 个水冷电极之间将电弧点燃,工作气体氢气通过

弧柱后便形成了等离子体射流。实验中所使用的煤为新疆长焰煤,经分析该煤含有质量分数 49.52%的挥发分。母煤被研磨成粒径为 200 目的煤粉,并通过氮气作为载气进入混合段,在这里和等离子体射流进行有效混合。热解反应主要在 2 段石墨内衬反应器中进行。为了防止生成的乙炔气体分解,在第 2 反应段下游出口处利用淬冷水对气相产物进行快速冷却。

粉进入等离子体射流时,一部分挥发分在等离子体条件下快速释放,被迅速转化为轻质烃(主要为乙炔)和它们的自由基等小分子。田亚峻等<sup>[2]</sup>认为铜可以作为等离子体热解煤制取碳纳米管过程中的催化剂,因为铜特殊的外层电子结构使得其很容易替代乙炔中的氢原子。据此可推断铜与乙炔反应从而消去乙炔中的氢是混合段壁侧结焦物生成的原因。

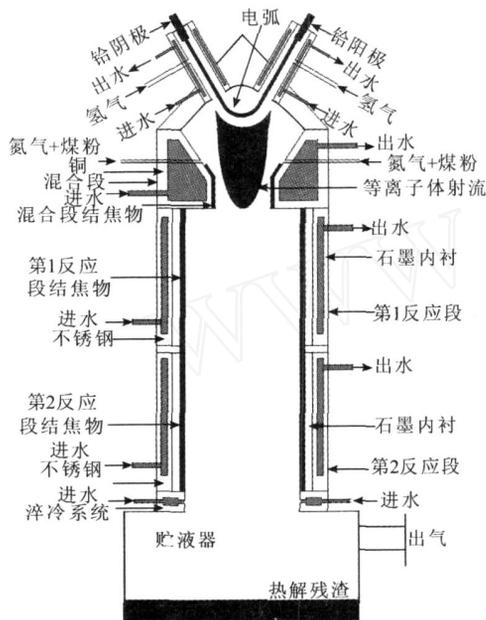


图 1 2 MW 等离子体热解煤制乙炔中试装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of 2 MW plasma pyrolysis pilot-plant

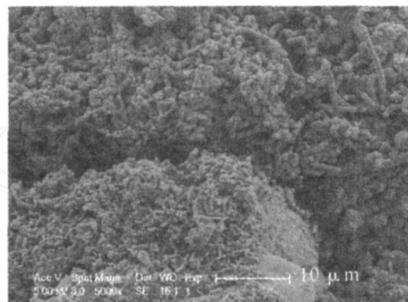
热解残渣连同淬冷水一起进入贮液器。实验结束后对热解残渣进行工业分析,发现其中还存在有质量分数 20%的挥发分。随着热解反应的进行,结焦物逐渐在混合段以及反应段器壁上生成。实验结束后使用工具小心地将其从器壁上取下。将结焦物的生成区域分为三部分,分别为混合段区,第 1 反应段区和第 2 反应段区,相应的结焦物由扫描电子显微镜 (SEM, Sirion200, 5.00 kV)和 X 射线衍射技术 (XRD, MXPAHF, 40.0 kV, 100.0 mA)进行表征。

## 2 结果和讨论

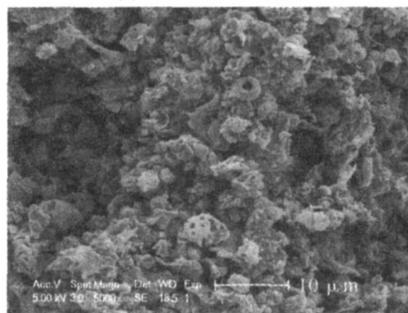
### 2.1 SEM 表征

#### 2.1.1 壁侧结焦物

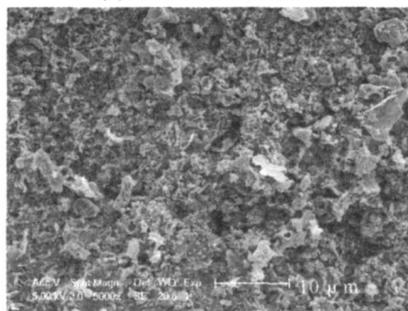
图 2 为壁侧结焦物 (与器壁接触部分)的 SEM 图像,图中表明了实验初始阶段的结焦情形。混合段结焦物表面由大量丝状物组成,此外还存在着少量颗粒状团聚物,见图 2 (a)。当煤



(a) 混合段壁侧结焦物



(b) 第1反应段壁侧结焦物



(c) 第2反应段壁侧结焦物

图 2 壁侧结焦物的 SEM 图像

Fig 2 SEM images of wall side carbon deposits

第 1 反应段壁侧结焦物在结构上比较松散,主要由煤粉碎片所组成。当体系中存在温度梯度时会有 1 个相应的热泳力存在<sup>[3]</sup>。在热泳力的作用下小粒径颗粒将会从高温区迁移到低温区。等离子体射流具有固有的温度梯度特性,当煤粉随高温气流向向下运动时,其中的一些会在热泳力的作用下向反应器壁方向运动并由于其呈现的软化状态而紧紧黏附在其上,并将继续经历

热解从而释放出剩余的挥发分并留下特定形貌的固定碳(煤粉碎片)。

从图 2(c)第 2 反应段壁侧结焦物的 SEM 图像见,可以看出,它们同样由煤粉碎片组成,不过比第 1 反应段小而且在结构上更为松散。由于温度向下逐渐降低,该区域的温度梯度也同样降低。热泳力与温度梯度的大小成正比关系<sup>[3]</sup>,因而该区域内颗粒所受的热泳力也较小。这就解释了为什么只有较小的煤粉碎片附着在反应器壁上。同时,煤粉碎片在结构上更为松散表明这是来源于热解进行得比较充分的煤粉。这些煤粉中挥发分的质量分数要远远低于第 1 反应段煤粉中挥发分的质量分数,因而该段煤粉缺乏软化状态,这就导致了相对较弱的结焦物器壁相互作用,在 SEM 图中则表现为更为松散的结构。

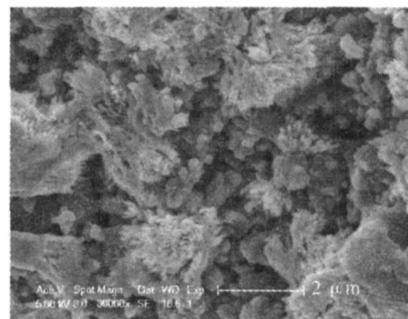
### 2.1.2 气体侧结焦物

图 3 为气体侧结焦物(与气流接触部分)的 SEM 图像。从图中可以看出混合段气体侧结焦物呈现粗糙多孔形貌,由菜花状结构和一些微球团聚体组成,微球直径为 100—200 nm,见图 3(a)。热解过程中生成的气相产物将经历气固吸附/去氢反应而在混合段壁侧结焦物上生成一些小微粒。随着实验的进行,这些小微粒逐渐长大。另一方面,如果存在气相成分的非均匀分布从而导致非均匀成核现象的发生,结焦物的生长将具有一定的选择性,这是因为化学反应倾向于在活性位置处发生。等离子体射流具有很强的湍流特性<sup>[1]</sup>,而且这种湍流是各向异性的<sup>[4]</sup>,这就导致了混合段内气相成分分布不是很均匀,最终使得该段结焦物呈现出粗糙多孔的形貌。小微粒最终生长成特定大小的微球,这由混合段的温度决定<sup>[5]</sup>,之后它们在高温退火作用下发生粘连形成微球团聚体进而形成菜花状结构。

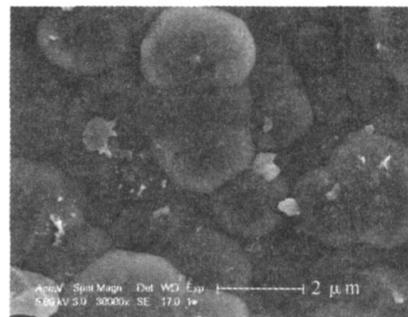
第 1 反应段气体侧结焦物主要由致密的微球组成,典型直径约为 2  $\mu\text{m}$ ,见图 3(b)。由于混合段和反应段交界处直径突然扩张,当等离子体射流和煤粉的混合物进入该区域时会突然膨胀,导致脱流的出现,从而使得该段的物理量分布比混合段均匀得多<sup>[6]</sup>。同时,等离子体活性成分和煤粉释放的挥发分充分反应,产物气体中几乎不含焦油。气相产物发生气固吸附/去氢反应生成小微粒,与混合段不同的是这里的成核比较均匀。另外,该段的温度随

着热解的进行以及额外的热辐射而下降<sup>[3]</sup>,这使得微球在粘连发生之前直径比混合段气体侧的大 1 个量级。

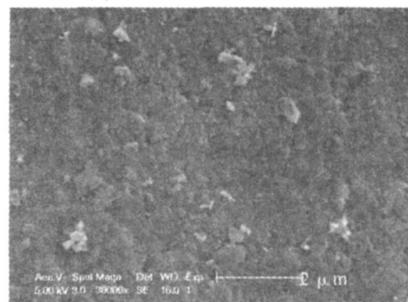
第 2 反应段气体侧结焦物呈现致密平滑的形貌,见图 3(c)。由于温度以及等离子体活性物种浓度比第一反应段低得多,而且实验后热解残渣中仍有质量分数 20%的挥发分,该反应段中将含有较高浓度的焦油。焦油是重质烃,具有较高的熔点。由于此时背景温度较低,其中一部分焦油将会凝结形成小液滴。一些小液滴均匀地分布在该段壁侧结焦物周围并吸附于其上,将发生进一步的去氢反应。随着实验的进行,结焦物最终呈现出图 3(c)所示形貌。



(a) 混合段气体侧结焦物



(b) 第1反应段气体侧结焦物



(c) 第2反应段气体侧结焦物

图 3 气体侧结焦物的 SEM 图像

Fig 3 SEM images of gas side carbon deposits

## 2.2 XRD 结果

图 4 为 3 个区域结焦物的 X 射线衍射图谱

(主要是气体侧结焦物的贡献,它们在各自区域的结焦物量中占绝大部分)。很显然它们都发展了一些石墨结构,这可以从图 4 中 (002) 石墨特征峰看出来。这 3 段结焦物 (由上往下) 的石墨层间距经计算分别为 0.342 5, 0.340 8, 0.337 2 nm, 表明结焦物的石墨化程度从混合段到第 2 反应段逐渐提高。

Mrozow shi<sup>[7]</sup>指出根据形成过程的不同碳材料可以分为硬碳和软碳 2 类,源自链烃固相碳化作用的硬碳几乎不能进行石墨化,而通过多环芳烃液相碳化作用形成的软碳在热处理时则易于石墨化。根据文献 [7] 的结论,认为混合段和第 1 反应段结焦物在本质上是难石墨化的。在混合段,气相成分分布的不均匀性导致构成结焦物的碳原子按照比较随机的方式进行排列,也就是说,在该结焦物内部很容易发展出一些交联结构,这不利于它的石墨化。当存在催化剂时,处于等离子体条件下的碳材料则有较高的石墨化程度,此时催化剂使得碳原子排列有序<sup>[8]</sup>。图 4 表明这 3 处结焦物的 XRD 图谱中在靠近 35.7 的位置处都存在一个衍射峰,它是碳化硅的特征峰。此处硅来源于母煤中的矿物质,在石墨化过程中它将通过与碳反应生成碳化硅而对该过程进行催化。另外,在实验中混合段气体侧结焦物表面附近的温度大于 3 000 K,这样的高温显然可以提高结焦物的石墨化程度,尽管在本质上具有非石墨化属性,与混合段结焦物相比,第 1 反应段结焦物的石墨化程度要高一些,这主要归因于该区域内物理量分布比较均匀。

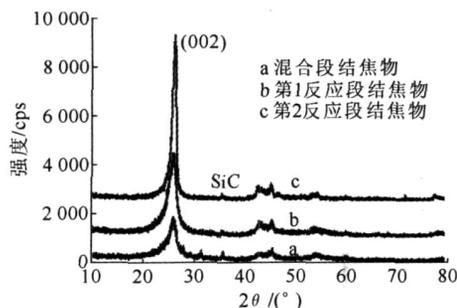


图 4 结焦物的 XRD 图谱

Fig 4 XRD profile of carbon deposits

如 2.1 节所述,第 2 反应段气体侧结焦物最初以液相形式存在。考虑到 Mrozow shi 关于碳材料的定义,该结焦物应归类为软碳。该结焦物中交联作用很弱,在热处理过程中容易发展较好的

石墨结构。

### 3 结论

位于反应器不同部位处的结焦物具有不同的特征以及生成机理。混合段壁侧结焦物是通过铜的催化作用生成的,而该段气体侧结焦物则是通过气固吸附去氢反应生成的。尽管混合段结焦物在本质上是非石墨化的,但在高温以及硅作为催化剂的情形下还是发展了一些石墨结构。第 1 以及第 2 反应段壁侧结焦物由煤粉碎片组成,它们是在热泳力的作用之下沉积在反应器壁上的。第 1 反应段气体侧结焦物的生成方式类似于混合段气体侧情形,但它是在物理量相对均匀的环境中进行的,这使得该结焦物具有比混合段结焦物高的石墨化程度。第 2 反应段气体侧结焦物主要是通过焦油的吸附去氢反应生成的。该结焦物在本质上是石墨化的,具有 3 个部位结焦物中最高的石墨化程度。

### 参考文献:

- [1] FAUCHA IS P, VARDELLE A. The mal plasmas [J]. IEEE Trans Plasma Sci, 1997, 25 (6): 1258-1280.
- [2] TIAN Y J, ZHANG Y L, YU Q, et al Effect of catalysis on coal to nanotube in thermal plasma [J]. Catal Today, 2004, 89 (1/2): 233-236.
- [3] 陈熙. 高温电离气体的传热与流动 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [4] 欣茨. 湍流. 上册 [M]. 黄永念, 颜大椿, 译. 北京: 科学出版社, 1987.
- [5] EMELIANOV A, EREM N A, GURENTOV E, et al Time and temperature dependence of carbon particle growth in various shock wave pyrolysis processes [J]. Proc Combust Inst, 2005, 30 (1): 1433-1440.
- [6] 杜华唐, 邝世源, 邵百成. 扩张型等离子体热壁反应装置及冶炼粉矿的研究 [J]. 广东有色金属学报, 1999, 9 (1): 25-29.
- [7] MROZOW SHI S. Proceedings of first and second conferences on carbon [M]. New York: University of Buffalo, 1951: 31.
- [8] KHOLOD KEV ICH S V, BEREZKN V I Specific structural features and thermal resistance of shungite carbon to graphitization [J]. Phys Solid State, 1999, 41 (8): 1291-1294.