

# 焦煤、塑料和粉尘共热解失重分析

赵融芳, 叶树峰, 谢裕生, 陈运法(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 在以  $N_2$  载气, 其流量为  $30 \text{ mL/min}$ , 升温速率为  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , 热解终温为  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 运用 Setaram Labsys<sup>YM</sup> 热重分析仪系统分析了塑料、冶金粉尘和焦煤的热解过程以及它们之间的相互影响。不同配比的塑料、冶金粉尘和焦煤混合热解过程分析表明: 在低温段, 煤和塑料热解产生大量活泼自由基, 然后通过自由基内部重排或自由基间相结合的方式稳定化, 其中的硫元素主要形成气态硫化物(如  $H_2S$ 、 $COS$  等), 并与粉尘中的金属氧化物作用生成固态金属硫化物而固硫; 高温段产生的  $H_2$ 、 $CO$  及粉尘中所含有的  $C$  等增强了反应体系的还原性, 加剧了粉尘中金属氧化物的还原气化, 从而更有利于实现焦炭的有效脱硫。可见, 运用添加塑料、冶金粉尘到焦煤中的方法可以实现炼焦过程中的焦炭和煤气同时脱硫的双重效果。

关键词: 焦煤; 冶金粉尘; 塑料; 热重分析

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-06-0028

## Study on Co pyrolysis of Coking coal, Plastic and Dust

Zhao Rongfang, Ye Shufeng, Xie Yusheng, Chen Yunfa (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The co pyrolysis processes of different proportions of coking coal, plastic, metallurgical dust (MD) were investigated using thermal analyzer (Setaram Labsys<sup>YM</sup>) under a neutral atmosphere of  $N_2$  at the sweep rate of  $30 \text{ mL/min}$ , the linear heating rate and the final pyrolysis temperature were  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  and  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  respectively in this study. The experimental results indicated that both the pyrolysis process of coking coal and that of plastic were radical mechanism. In other word, within the relatively lower temperature range, a large amount of radicals were generated during their pyrolysis processes and stabilized through the intra-radical rearrangement reactions or inter-radical combination reactions. This means that sulfur containing in coal and plastic tends to form gaseous sulfides, such as  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ , etc. When co-existing with MD, these sulfides will react with metal oxides containing in MD to form metal sulfide with high stability and the cleaner coke oven gas (COG) were obtained. Within higher temperature interval of  $500 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , some of the gaseous products after pyrolysis (e.g.  $H_2$ ,  $CO$  and  $C$ ) reinforce the reduction atmosphere that the coking reaction system needs and accelerate the reduction of metal oxides in MD and gasification of metal, which were conducive to the effective removal of sulfur in coke. Therefore, it is definitely feasible to adding waste plastic and MD into coking coal to remove the sulfur in COG and coke simultaneously.

**Key words:** coking coal; metallurgical dust; plastic; thermogravimetric analysis (TGA)

煤中所含硫分在炼焦过程中会以  $H_2S$ 、 $COS$ 、 $CS_2$  等形式进入焦炉煤气中, 或以  $FeS$ 、 $CaS$ 、 $S_2$  等形式残留于焦炭和焦油中。若能采取适当措施, 实现炼焦过程焦炉煤气和焦炭的同步脱硫, 就可达到降低焦炉煤气及焦炭脱硫的投资和消耗, 降低焦炭中硫等危害性元素含量、减少硫化物排放等多方面的效果, 从而保证焦炉煤气、焦炭和大气环境的质量。郭占成等<sup>[1, 2]</sup> 的研究表明: 添加冶金粉尘固硫剂到焦煤中, 当关键组分 ( $ZnO + Fe_2O_3$ ) 的添加量约为  $1.0\%$  时, 焦炉煤气脱硫效果较为满意。唐惠庆等<sup>[3]</sup> 的

研究表明: 在焦化后期煤气中的主要组分  $H_2$  有利于金属硫化物的还原分解, 降低半焦、焦炭中硫含量, 而且分解反应随  $H_2$  浓度增大和温度升高而增强。

另一方面, 煤与废塑料共焦化工艺由于不需要增加设备, 又能节约焦煤资源, 已逐渐成为解决日趋严重的“白色污染”问题的一条重要途径。塑料热裂解的主要产物有碳氢化合物、固定

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50104010)

作者简介: 赵融芳(1975~), 女, 博士生, 主要从事资源与材料化工研究。

收稿日期: 2002-09-26; 修订日期: 2002-11-06

炭、 $H_2$  和  $CO$  等还原性气体。可见,如果添加塑料到焦煤中,就可以在焦化过程的后期增强体系所必需的还原性,从而有利于降低焦炭中硫、锌等有害元素的含量。

尽管如此,但不同种类塑料和不同组成的粉尘在炼焦过程机制下有着不同的热分解特性,所以必须了解在炼焦过程机制下,塑料、冶金粉尘和焦煤各自的分解特性及其相互作用,以便进一步考查塑料和冶金粉尘用于炼焦过程煤气、焦炭脱硫的可能性和现实性。热重分析法(Thermogravimetric Analysis, TGA)通过实时记录被测物质在程序升温过程中的重量变化量、变化速率及相应变化发生的温度区间等特征参数,可以为研究被测物的热分解过程特性提供依据。

## 1 原料和实验条件

实验所用塑料为某公司提供的粉状塑料,焦煤是某焦化厂炼焦用焦煤,粉尘为广西柳州钢铁厂的高炉粉尘。表 1 列出了焦煤、塑料和冶金粉尘特性分析的部分结果。

热解是一个受诸多因素影响的极为复杂的

过程。综合考虑炼焦过程对升温速率、原料粒度、热解终温等因素的要求,以及这些因素对热解过程的影响,本实验运用 Setaram 公司产 Labsys<sup>TM</sup>型热重分析仪,在表 2 所示条件下研究了焦煤、粉尘、塑料各自及混合物的热解过程。

表 1 实验所用焦煤、塑料和粉尘的特性 / %

Table 1 Properties of the coking coal, plastic and dust used in the experiment / %

特性	焦煤	塑料	粉尘
水分(空气干燥基)	0.76	0	
灰分(干基)	10.45		
挥发分(干燥无灰基)	25.76		
C	69.63	40.45	
S	0.62	4.33	
Cl		1.08	
TFe			15.08
Zn			8.05
Ca			5.60
Pb			1.872
Al			3.00
Mg			1.35
C			22.08
$H_2O$			2.86
其它			40.11

表 2 热解过程的实验条件

Table 2 Experimental conditions used during the pyrolysis process

热解终温 / $^{\circ}C$	升温速率 / $^{\circ}C \cdot min^{-1}$	载气	载气流量 / $mL \cdot min^{-1}$	样品粒度 / mesh
1000	5	$N_2$	30	60 ~ 120

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 煤、塑料和粉尘各自的热失重分析

塑料、粉尘和焦煤三者各自热重分析的 DTG 和 DSC 曲线示于图 1。从图 1 中可以看到:

(1) 塑料在  $250^{\circ}C \sim 480^{\circ}C$  温度区间内有 3 个明显的失重峰,而且最大失重速率数值要比煤、粉尘大一个数量级;DSC 曲线上看到,该温度范围有强吸热峰,此后曲线变化趋于平稳。这表明:塑料在  $250^{\circ}C \sim 480^{\circ}C$  的温度范围内发生剧烈分解反应,  $500^{\circ}C$  后分解缓慢直至热解完成。

(2) 焦煤热解过程中,  $350^{\circ}C$  之前是焦煤的

干燥脱气阶段,主要发生脱水、脱羧基和羟基反应,所以产物主要是  $H_2O$  (化学结合水)、 $CO + CO_2$ 、少量  $H_2S$  气体等。  $350^{\circ}C \sim 550^{\circ}C$  是焦煤的活泼分解阶段,这一阶段焦煤通过解聚和分解反应产生大量自由基,然后分子碎片发生内部 H 重排而稳定化,或从其它分子碎片夺取 H 和无序重结合而稳定化,产物主要有烃类气体和焦油,所以失重曲线上可看到明显的失重峰;  $550^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$  是焦煤的二次脱气阶段,活泼分解之后残留下来的残渣几乎全部是芳构化的,仅有少量的非芳香碳,所以该段以缩聚反应为主,生成的挥发物主要是  $H_2$  和  $CO$ ,伴有少量的  $CH_4$  和  $CO_2$  [4]。焦煤热解的 DSC 曲线并未看到

明显的峰。

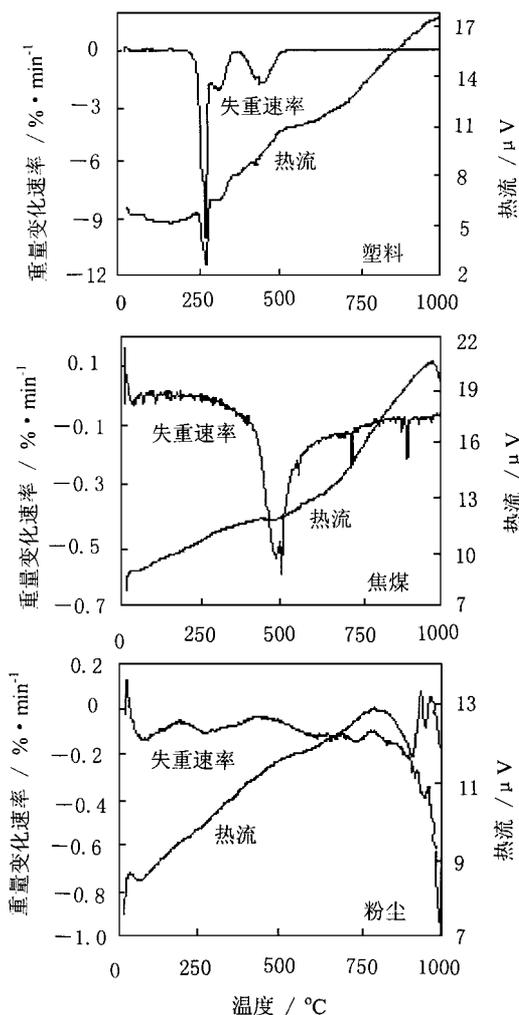


图 1 塑料、冶金粉尘和焦煤各自的热失重 DTG 和 DSC 曲线

Fig.1 DTG and DSC curves of plastic, coking coal and metallurgical dust during pyrolysis process

(3) 粉尘在低温段失重缓慢;高于 800 °C 后失重率急剧增大,同时 DSC 曲线呈现很大起伏,说明这一温度段有比较复杂的反应发生,原因在于粉尘组分复杂,含有多种金属氧化物和碳质,在高温下可能发生碳的烧失、金属氧化物的还原等。

热解过程完成后,塑料、焦煤和粉尘三者的最终失重率依次是: 92.88%、20.81% 和 24.30%。热解过程的特征参数列于表 3。

## 2.2 塑料和粉尘共热解

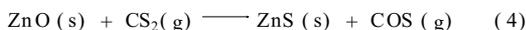
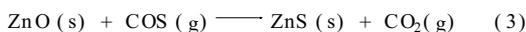
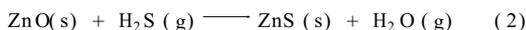
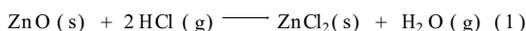
表 3 塑料、焦煤和粉尘热解失重特征参数

Table 3 Characteristic parameters of pyrolysis of plastic, coking coal and dust

物质	项目	峰值温度 / °C	最大失重速率 / %·min <sup>-1</sup>	累积失重率 / %
塑料	失重速率峰 1	270	10.03	23.40
	失重速率峰 2	315	2.05	52.85
	失重速率峰 3	451	1.79	78.92
	最终失重率			92.88
焦煤	失重速率峰	478	0.88	7.37
	最终失重率			20.81
粉尘	失重速率峰	275	0.10	3.84
	最终失重率			24.30

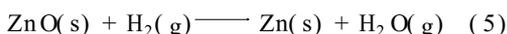
塑料裂解属自由基历程<sup>[5-7]</sup>。塑料的元素分析结果表明本实验所用的塑料含有一定量的氯、硫,所以,在 250 °C ~ 480 °C 的温度范围内塑料裂解生成的大量分子碎片中除了烃类自由基(R·)和活泼氢自由基(H·)以外,还有杂原子自由基(Cl·、S·)等,然后自由基内部发生氢重排或自由基间无序结合而稳定化,生成的产物有大分子液态烃类、小分子气态烃类以及 HCl、H<sub>2</sub>S 和 COS 等。

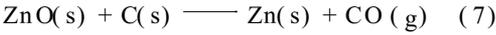
当塑料与粉尘共热解时,低温段塑料裂解生成的 HCl、H<sub>2</sub>S 和 COS 将与粉尘中有 ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等金属氧化物发生如下反应(以 ZnO 为例):



热力学计算结果表明:上述反应的速率很快,反应发生的温度区间宽,而且反应生成的固态产物(ZnS、ZnCl<sub>2</sub>等)稳定性好,所以会残留下来。

到 500 °C 时塑料剧烈分解过程已基本完成,在随后的高温段,塑料裂解的产物主要是 H<sub>2</sub> 和 CO,同时粉尘中还含有相当量的 C,它们都具有很强的还原性,所以,在这样的高温还原性气氛中,粉尘中的金属氧化物和前期硫化反应的产物都可能被还原气化,以 ZnO 为例,该段可能发生的反应有:





为了判断上述理论推断的正确性,实验过程中定义:理论失重率为忽略塑料和粉尘热解过程中相互作用,按照塑料和粉尘的百分含量计算得到的失重率,即:

$$\text{理论失重率} = (\text{塑料单独热解失重率} \times \text{塑料百分含量}) + (\text{粉尘单独热解失重率} \times \text{粉尘百分含量})$$

而实验所得数值定义为实验失重率.图 2 是不同比例的塑料和粉尘共热解的理论失重率和实验失重率随温度变化的曲线及热解过程的 DSC

曲线.

从图 2 可以看出:不论塑料和粉尘比例如何,共热解过程的低温段失重率理论值均大于实验值,而且二者的差值先随温度的升高逐渐增大,在 500℃ 达到最大;而在 500℃ ~ 1000℃ 内的变化规律随塑料和粉尘比例的不同而有所差别,即粉尘含量越高,失重率理论值和实验值间的差距随温度升高而缩小的速度越快,甚至到 800℃ 时实验值大于理论值.出现上述结果的原因在于:

(1) 在 < 500℃ 的温度区间,粉尘中的

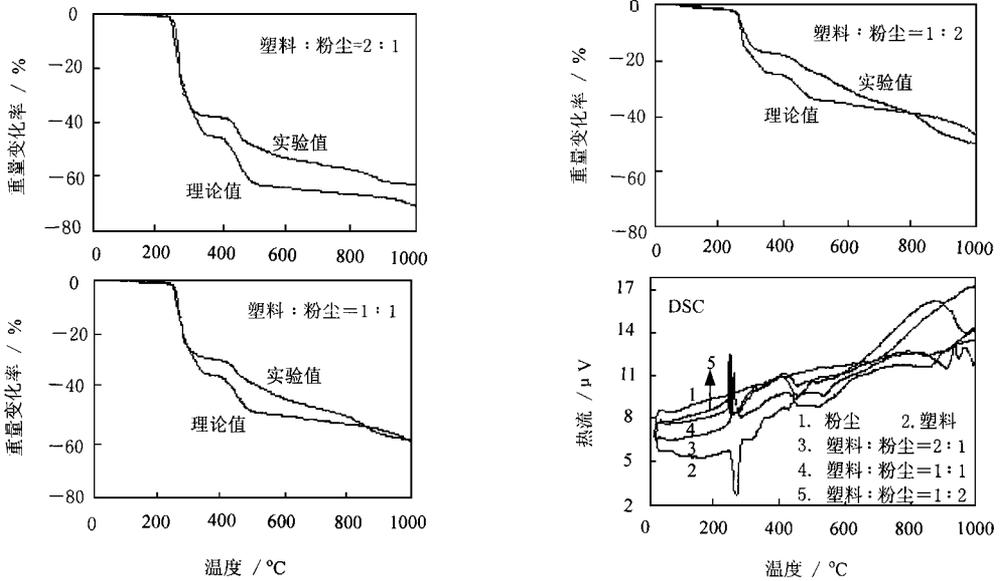


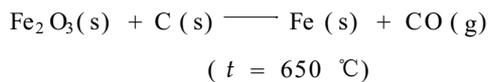
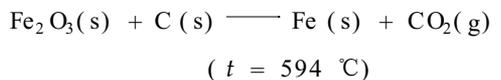
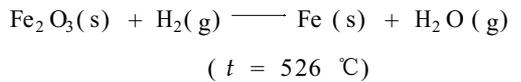
图 2 不同比例塑料和粉尘共热解的理论失重率,实验失重率曲线以及 DSC 曲线

Fig.2 Theoretical and practical TG curves and DSC curves during copyrolysis of different proportional plastic and dust

ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO 与塑料裂解产物中的 H<sub>2</sub>S、COS、HCl 发生(1)~(4)所示的反应,生成高稳定性的硫(氯)化物而残留,同时粉尘中的碳吸附塑料裂解产物.从 DSC 曲线看,塑料单独热解时,在 270℃ 处有明显的吸热峰;而塑料和粉尘共热解时,在 270℃ 左右的温度范围有明显的放热峰,说明发生硫(氯)化反应的程度比吸附更大一些.

(2) 在 500℃ ~ 1000℃ 的温度区间,塑料裂解的主要产物是 H<sub>2</sub>、CO 等,而且粉尘中还含有一定量的 C,他们都增强了反应体系的还原性.

热力学计算结果表明:在这样的高温和还原性气氛下,反应体系内 PbO 与 H<sub>2</sub>、CO、C 的反应以及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CO 的反应随时都可以进行;而其它反应发生所需的温度稍高一些,分别是:



此外, Zn 的沸点相对较低, 只有 907 °C, 所以还存在 ZnO 被还原气化的反应, 即:

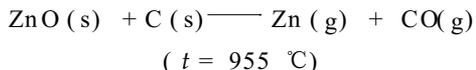


表 4 给出了不同温度段内塑料和粉尘共热解累积失重率的理论值和实测值. 从表 4 数据可以推断: 在 500 °C 之前的共热解失重主要由

塑料裂解贡献; 而 500 °C 之后的失重主要是由粉尘贡献. 当塑料和粉尘为 1:1 时, 失重率理论值与实测值基本持平, 若塑料含量高, 低温段塑料裂解和伴随进行的硫化反应对总失重率有控制作用; 若粉尘含量高, 高温段的还原反应为控制因素.

### 2.3 煤和塑料、煤和粉尘共热解

表 4 塑料和粉尘共热解在不同温度段的累积失重率/ %

Table 4 Characteristic parameters of pyrolysis of different proportional plastic and dust/ %

塑料: 粉尘	20 °C ~ 500 °C			500 °C ~ 1000 °C			20 °C ~ 1000 °C	
	理论值	实验值	差值	理论值	实验值	差值	理论值	实验值
1:0		89.86			3.02			92.88
2:1	62.39	48.61	13.78	7.86	13.76	- 5.90	70.25	62.37
1:1	48.21	37.90	10.31	10.38	19.99	- 9.61	58.59	57.89
1:2	34.32	24.56	9.76	12.84	25.35	- 12.51	47.16	49.91
0:1		6.56			17.74			24.3

煤与塑料的单纯热解过程相似, 都是自由基反应机理, 即在热作用下发生化合键的断裂而生成大量活泼自由基, 自由基内部氢重排或自由基间相互结合生成热解产物, 该过程中存在 2 种变化趋势: 大分子断裂成小分子的裂解反应和小分子聚合成大分子的聚合反应<sup>[4~8]</sup>. 实验所用煤、塑料的热解 DTG 曲线分析发现: 二者的失重速率峰所对应温度区间在 420 °C ~ 480 °C 大面积重合, 只是最大失重速率的绝对值相差较大, 所以共热失重曲线上只看到添加不同量的塑料后, 热解失重速率峰所对应温度区间、最大失重速率等特征参数略有差异.

研究表明: 一般配煤成焦率为 75 % ~ 80 %, 配煤中的灰分基本上全部转入焦炭中, 所以焦炭灰分是配煤灰分的 1.4 倍左右<sup>[9]</sup>. 为了避免粉尘添加量对焦炭质量的不良影响, 同时又能较为清晰地展现粉尘与焦煤间的相互作用, 研究了粉尘添加量为 2 %、5 % 和 10 % 时焦煤的热解过程. 实验结果发现: 粉尘添加量为 2 %、5 % 和 10 % 时, 在 < 480 °C (焦煤最大失重峰温) 范围内, 混合样品的累积失重量分别为 6.96 %、6.21 % 和 5.31 %; 均小于相应条件下焦煤热解失重量 7.37 %; 在 480 °C ~ 1000 °C 的温度范围内, 混合样品的累积失重率分别为 12.73 %、14.52 % 和 16.48 %, 随粉尘含量的增

加而增大, 而焦煤在相应条件下的失重率为 13.44 %. 这些变化规律表明: 煤和粉尘的共热解类似于塑料和粉尘的共热解, 即存在低温硫(氯)化反应和吸附、高温还原气化和脱附; 差别只在于塑料失重主要发生在低温段, 而焦煤失重主要是在高温段.

### 2.4 焦煤、塑料和粉尘三者共热解失重曲线

当塑料的添加量较大时, 塑料在热分解之前处于熔融状态, 并部分与煤结合, 增大了热解挥发物的逸出阻力, 从而加速了逸出过程中二次热解反应的发生<sup>[10]</sup>; 另一方面, 塑料的导热性差, 熔融物粘度大, 若添加量大, 则会引起反应器内温度分布不均等问题<sup>[11]</sup>. 所以, 本实验在综合分析焦煤、塑料、粉尘各自或双组分共失重的基础上, 进一步研究了塑料、粉尘的添加量各为 5 % 时的 3 组分共热失重实验.

图 3 是混合物共热解失重的 DTG 和 DSC 曲线. 从 DTG 曲线的变化趋势和形状看, 低温段接近于塑料失重曲线形状, 而高温段更接近于焦煤. 具体来讲不同温度段的变化规律为: ① 在 300 °C ~ 500 °C (550 °C) 之间, 塑料发生剧烈分解, 而煤、粉尘的分解相对较弱, 所以 TG 曲线变化规律接近于塑料的分解曲线; 此外, DSC 曲线上相应区间只可以看到一个较小的放热峰, 但它的存在足以说明该温度段有硫(氯)化

反应发生,只是由于塑料比例很小,反应发生的程度弱而已. ②300℃之前,三者中粉尘失重最为明显,但其绝对值仍然很小,只有3.4%,加之它在混合物中所占比例仅为5%,所以该温度段的热失重甚微. ③500℃(550℃)之后,焦煤含量的绝对优势注定了共热解失重曲线与焦煤热失重曲线的相似性.

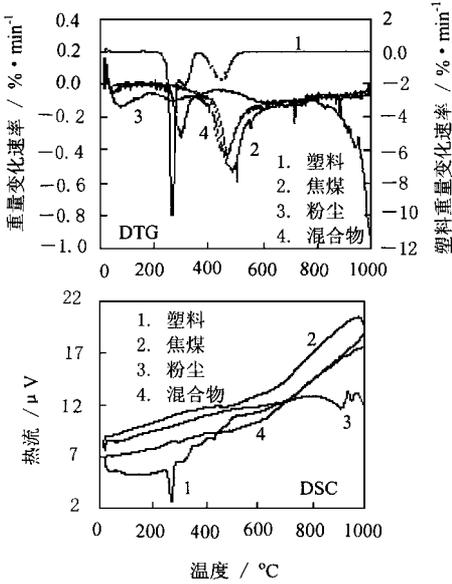


图3 塑料、粉尘和焦煤三者共热解的DTG和DSC曲线

Fig.3 DTG and DSC curves of co-pyrolysis of plastic, coking coal and dust

### 3 结论

(1)焦煤与粉尘、塑料与粉尘的混合热解过程中,在低温段,煤和塑料热解产生大量活泼自由基,然后通过自由基内部H重排或自由基间相互结合的方式稳定化,其中硫元素主要形成气态硫化物(如:H<sub>2</sub>S、COS),并与粉尘中的金属氧化物反应生成稳定性更高的固态金属硫化物而起到固硫作用;高温段产生大量的H<sub>2</sub>、CO、C等,尤其是在添加塑料后,这些物质增强了反应气氛的还原性,加剧了粉尘中金属氧化物的还原和气化,从而更有利于实现焦炭的有效脱硫.

(2)塑料、粉尘和焦煤三者共热解分析表明:在低温段塑料发生剧烈分解,而煤、粉尘的分解相对较弱,所以TG曲线变化规律接近于塑料的分解曲线;DSC曲线上相应区间可看到一小的放热峰,但它的存在已足以说明该温度段有硫(氯)化反应发生,由于塑料比例很小,反应发生的程度比较弱;在高温段塑料分解已基本完成,由于焦煤含量的绝对优势决定了共热解失重曲线与焦煤热失重曲线的相似性.总之,采用添加废塑料、冶金粉尘到焦煤中的方法可以取得炼焦过程中的焦炭和煤气同步脱硫的双重效果.

#### 参考文献:

- 1 Guo Zhancheng, Tang Huiqing et al. Removal of sulfur in coke oven gas by mixing ZnO-based additive into coal. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2001, 11 (6): 931 ~ 936.
- 2 叶树峰, 郭占成, 谢裕生等. 炼焦煤中直接添加含锌铅冶金粉尘的焦炉煤气脱硫研究. 环境科学学报, 2002, 22 (4): 503 ~ 507.
- 3 唐惠庆, 郭占成, 姚雨等. 煤中混入氧化锌高温焦炉煤气脱硫行为的研究. 燃料化学学报, 2002, 30 (3): 209 ~ 213.
- 4 郭崇涛主编. 煤化学. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- 5 艾伦 NS 等. 聚烯烃塑料的降解与稳定. 北京: 烃加工出版社, 1989.
- 6 Carniti P, Gervasini A et al. Evidence of formation of radicals in the polystyrene thermodegradation. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1989, 27 (11): 3865 ~ 3873.
- 7 Guyot A. Recent developments in the thermal degradation of polystyrene — A review. Poly. Deg. Sta., 1986, 15 (3): 219 ~ 235.
- 8 杨国清主编. 固体废物处理工程. 北京: 科学出版社, 2000.
- 9 郭树才主编. 煤化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- 10 田福军, 李文, 李保庆等. 煤与废塑料共焦化基础研究 I. 固定床低温共焦化特性与半焦产物性质分析. 燃料化学学报, 1999, 27 (1): 57 ~ 61.
- 11 李国辉, 陈晖, 胡杰南. 废塑料裂解制液体燃料和化学品技术开发进展. 化学进展, 1996, 8 (2): 162 ~ 170.