

## 煤热解活性组分及温度对兰炭性能的影响

王克超<sup>1</sup>, 李柏良<sup>1</sup>, 冯艳春<sup>2</sup>, 徐绍平<sup>3</sup>, 边伟<sup>1</sup>, 刘郢<sup>1</sup>, 汪宗太<sup>1</sup>

(1. 中国核电工程有限公司, 北京 100840; 2. 内蒙古民族大学 化学与材料学院, 内蒙古 通辽 028000; 3. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**针对我国现有煤热解工艺存在原料利用率低、煤气品质不佳等问题, 本文聚焦提出的兰炭制备新工艺中活性组分与兰炭相互作用这一核心科学问题, 以神木低阶煤为原料, 通过固定床反应器和滴管炉耦合固定床反应器分别探究 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 单一活性组分及煤热解挥发分在不同温度下与兰炭的相互作用规律, 分析其对产物分布及兰炭性能的影响。结果表明, 550~700 °C 为神木煤制备兰炭的适宜温度范围。随热解温度升高, 兰炭产率降低, 灰分与固定碳升高, 挥发分与比电阻呈降低的趋势。受限于较大的粒径尺寸, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 在 650~750 °C 可与兰炭发生微弱的气化反应, 对灰分和固定碳的影响较小, 但显著影响比电阻。此外, 煤热解挥发分可抑制兰炭的进一步热解, 造成兰炭产率的上升, 相较于 550 °C, 650 °C 时兰炭产率增加较少, 且由于活性组分与兰炭表面的反应导致比电阻下降。本研究明确了活性组分对中低温煤热解兰炭性能的影响规律, 为提高原煤利用率、改善煤气品质、煤热解制备兰炭工艺的优化设计及反应器开发提供了理论支撑。

**关键词:**煤热解; 兰炭; 活性组分; 热解温度; 相互作用

中图分类号: TQ536.1 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-10

## Effect of active component from coal pyrolysis and temperatures on the properties of blue coke

WANG Kechao<sup>1</sup>, LI Bailiang<sup>1</sup>, FENG Yanchun<sup>2</sup>, XU Shaoping<sup>3</sup>, BIAN Wei<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, WANG Zongtai<sup>1</sup>

(1. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, Inner Mongolia, China; 3. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** In response to issues such as low feedstock utilization and poor gas quality in existing coal pyrolysis processes in China, this study focuses on the core scientific problem of the interaction between active components and blue-coke in the proposed new process for blue-coke preparation. Using low-rank Shenmu coal as the raw material, the interaction laws of single active species (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) and coal pyrolysis volatile with blue coke at different temperature were systematically investigated using a fixed-bed reactor and a drop-tube coupled fixed-bed reactor, respectively. The effects on product distribution and blue coke properties were analyzed. The results show that 550~750 °C is the optimum temperature range for Shenmu coal pyrolysis to prepare blue coke. As the pyrolysis temperature rises, the blue coke yield decreases, ash and fixed-carbon contents increase, whereas volatiles and specific electrical resistance decrease. Slight gasification reaction occurred between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O and blue coke at 650~750 °C, which had little effect on ash content and fixed carbon, but significantly affected the specific resistance. Furthermore, coal pyrolysis volatiles inhibited further pyrolysis of blue coke, leading to an increase in blue coke yield; however, the increase in yield at 650 °C is smaller than that at 550 °C, and the specific resistance decreases due to reactions between the active components and the blue coke surface. This study elucidates the influence of active components on the properties of blue coke at the medium-low temperature range for coal pyrolysis, which provides theoretical support for the utilization of raw coal, the improvement of coal gas quality and the optimization of coal pyrolysis processes and reactor development.

**Keywords:** Coal Pyrolysis; Blue coke; Active Component; pyrolysis temperature; Interaction

收稿日期: 2026-02-08; 修回日期: 2026-04-04。

第一作者: 王克超(1991—), 博士, 工程师, 研究方向为化学工艺, E-mail: kechaowang@outlook.com。

通信作者: 冯艳春(1987—), 博士, 讲师, 研究方向为固体燃料热转化, E-mail: luanyan\_1899@126.com。

汪宗太(1990—), 硕士, 高级工程师, 研究方向为化学工艺, E-mail: wangzt@cnpe.cc。

“贫油、少气、富煤”的能源禀赋特征,决定了在可预见未来煤炭仍将是我国一次能源生产与消费的主体。在此背景下,实现煤炭高效综合利用,已成为我国能源战略的核心议题<sup>[1-4]</sup>。我国低阶煤资源储量丰富,通过中低温热解技术对其进行梯级转化利用,是实现低阶煤高效清洁利用的重要途径<sup>[5-7]</sup>。其中,无黏结性或弱黏结性的高挥发分烟煤通过中低温热解技术制备的固体兰炭,因燃烧火焰为蓝色称其为兰炭<sup>[8]</sup>。由于特殊的性能和低廉的价格,在铁合金、电石生产、化工、冶金、炭材料、清洁燃料等方面有广泛应用<sup>[9-11]</sup>。兰炭作为铁合金和电石生产还原剂时,对其性能指标的要求有高的固定碳含量( $FC_d > 80\%$ )、低的灰分( $A_d < 80\%$ )和高的比电阻( $\rho > 5 \times 10^4 \mu\Omega \cdot m$ )<sup>[12]</sup>。

目前,国内工业化煤热解制备兰炭主要基于德国鲁奇炉以及自主研发的SH型、SJ型和ZNZL型等内热式直立炉<sup>[13-16]</sup>。这些热解技术利用循环煤气燃烧产生的烟气作为气体热载体。为了保持床层透气性,通常选用块煤作为热解原料,导致末煤大量堆积,且产生的煤气热值低。为此,一种末煤分级热解制备兰炭新工艺被提出<sup>[17]</sup>。在新工艺中,原料末煤被分级为粉煤( $< 6 \text{ mm}$ )和粒煤( $6 \sim 13 \text{ mm}$ )。粉煤在 $O_2$ 和 $H_2O$ 作气化剂下气化产生的煤气为粒煤热解制备兰炭过程提供热量。煤气中的活性组分可能会影响煤热解过程,与兰炭的相互作用可能引发气化、积碳、催化转化等一系列反应,进而改变兰炭的结构性能、反应活性及组成<sup>[18-21]</sup>。其中, $CO_2$ 、 $H_2O$ 是工艺载气中典型的外源性活性组分,挥发分是煤热解原位产生的内源性活性组分,二者共同构成影响兰炭性能的核心气相体系。因此,有必要同时开展单一活性组分与煤热解挥发分与兰炭的相互作用研究,才能完整揭示中低温热解下兰炭性能的演变规律。目前,关于单一活性组分与兰炭的相互作用研究已取得一定进展。Wu等人<sup>[22]</sup>和Zhang等<sup>[23]</sup>探究了挥发分与半焦作用对半焦反应活性的影响规律。马萌等<sup>[24]</sup>和冯冬冬等<sup>[25]</sup>阐述了挥发分-半焦交互作用对热解产物分布与半焦结构的影响。

然而,现有研究多集中于高温气化( $\geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ )领域,中低温( $550 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ )热解条件下的作用规律尚不清晰;而挥发分与兰炭的相互作用研究更是鲜有报道,特别是对固体产物兰炭的性能研究,相关机制亟待阐明。

本研究以神木低阶煤为原料,采用固定床反应器和滴管炉耦合固定床反应器探究中低温热解条件下单一活性组分( $CO_2$ 、 $H_2O$ )及煤快速热解连续挥发分与兰炭的相互作用对兰炭性能的影响规律,为兰炭制备工艺的优化、反应器的设计等提供支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验选用陕西神木煤为原料,其工业分析与元素分析结果如表1所示。原料煤破碎、筛分获得不同粒径的煤样。固定床兰炭相互作用实验选用10-14目( $1.40 \sim 2.00 \text{ mm}$ )煤样;滴管炉耦合固定床中煤热解选用30-40目( $0.60 \sim 0.425 \text{ mm}$ )煤样。所有煤样使用前均在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温鼓风干燥箱中干燥4 h,脱除水分后,密封储存于干燥器中备用,以确保实验原料的稳定性。

表1 神木煤的工业分析及元素分析

工业分析(wt.%, ad)				元素分析(wt.%, daf)				
M	A	V	FC	C	H	O*	N	S
9.11	5.03	28.11	57.75	89.17	4.96	4.14	0.99	0.74

注:\*差减法

### 1.2 实验试剂与仪器

实验过程中采用的化学试剂如表2所示,涉及的设备见表3。

表2 实验试剂

名称	规格	生产厂家
二氧化碳	>99.999%	大连光明特气化工研究所
氮气	>99.999%	大连光明特气化工研究所
氩气	>99.999%	大连光明特气化工研究所

表3 实验主要设备

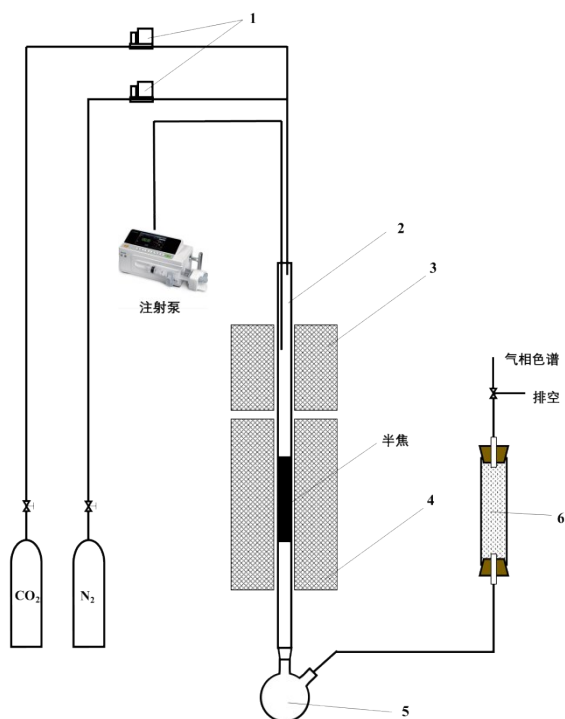
Table 3 Experimental equipment

名称	型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海一恒科技有限公司
粉末压片机	769YP-24B	天津市科器高新技术公司
气相色谱仪	GC7900	天美科学仪器有限公司
双道微量注射泵	WZS-50F6	浙江史密士医学仪器有限公司

### 1.3 实验装置与方法

#### 1.3.1 单一活性组分与兰炭相互作用实验

采用固定床(石英反应管的直径 30 mm, 高度 900 mm)探究单一活性组分  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  与兰炭的相互作用。固定床实验系统主要由气体供应单元、反应管、加热控温单元、冷凝单元及气体收集单元组成, 装置示意图如图 1 所示。



1—流量计;2—石英管;3—上段开启式电加热炉;4—下段开启式电加热炉;5—焦油收集装置;6—过滤器

图 1 固定床实验装置

Fig. 1 Fixed-bed reactor unit

**兰炭制备:**单一活性组分与兰炭相互作用实验所用兰炭由转炉反应器(内径 150 mm, 有效长度 400 mm)制备<sup>[9]</sup>。实验采用 10-14 目的干燥煤样, 通过送样管将其均匀平铺于反应管中。加热开始前, 为避免空气对实验的影响用 300 mL/min 的氮气吹扫 30 min。制备过程旋转炉保持 7 r/min 的转速, 以 10 °C/min 升温速率加热至所考察热解终温(550 °C、600 °C、650 °C、700 °C、750 °C), 并在此温度下保温 30 min。热解结束后, 继续通入  $\text{N}_2$  直至反应温度降至室温, 然后收集兰炭, 并置于真空干燥箱中保存, 收集兰炭以供后续实验使用。

**$\text{CO}_2$  与兰炭相互作用:**称取 20 g 转炉反应器中制备的兰炭, 用石英棉做支撑装入石英反应管恒温区。连接冷凝单元、气体供应单元和气体收集单元。使用氮气吹扫后, 通入流量为 100 mL/min  $\text{N}_2$  做

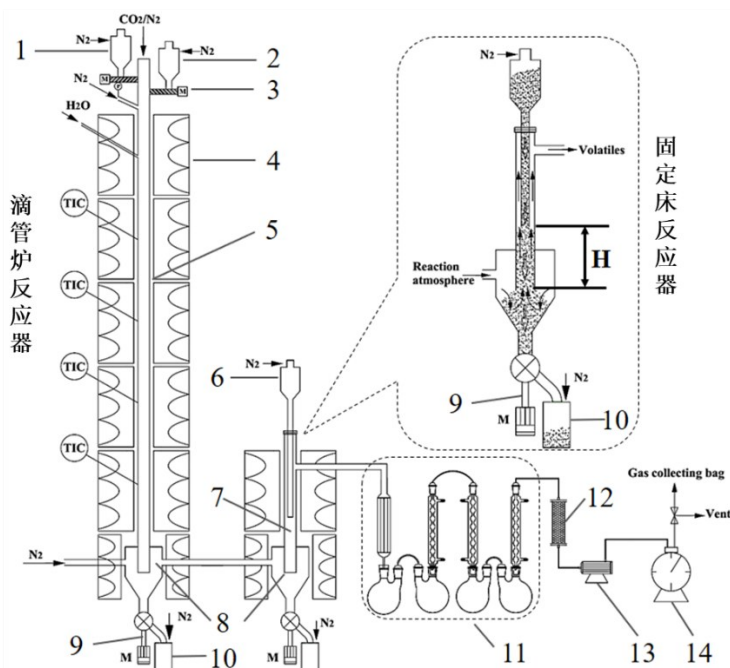
载气, 以 10 °C/min 升温速率加热至与兰炭制备同样的预考察温度后, 通入  $\text{N}_2$  (流量 60 mL/min) 与  $\text{CO}_2$  (流量 40 mL/min) 混合气体, 恒温反应 60 min。反应过程中, 间隔 10 min 用铝箔气袋收集一次气体产物用气相色谱测定产气组成, 气体总量采用  $\text{N}_2$  平衡计算。反应结束后冷却至室温, 称量兰炭质量变化, 并对固体产品进行工业分析与比电阻测试。同时, 以  $\text{N}_2$  气氛下的兰炭热解实验作为空白对照。

**$\text{H}_2\text{O}$  与兰炭相互作用:**通过双道微量注射泵将去离子水以 5 mL/h 的速率注入预热段并气化生成水蒸气, 而后进入反应段与兰炭接触。反应时间 60 min, 其余操作步骤与  $\text{CO}_2$  与兰炭相互作用实验过程相同。

#### 1.3.2 挥发分与兰炭相互作用实验

滴管炉耦合固定床反应装置由滴管炉快速热解单元与固定床单元组成<sup>[8]</sup>, 滴管炉快速热解单元用于产生煤热解挥发分, 固定床单元用于进行兰炭与挥发分相互作用的探究, 装置结构示意图如图 2 所示, 二者直径均为 26 mm, 有效反应高度分别为 3500 mm 和 190 mm。滴管炉单元由细煤供料仓、石英砂供料仓、滴管炉反应管和气固分离器组成, 其反应温度由六段电加热炉独立控温。固定床由煤供料仓、送料导管和反应管组成, 兰炭与挥发分相互作用的床层高度由送料导管灵活调控, 其反应温度由两段加热炉独立控制; 最终, 热解产生的挥发分通过固定床上端的挥发分出口排出, 依次进入冷凝收集系统(主要设有列管式冷凝器、三级冷凝器, 分别循环 0 °C 冰水和 -20 °C 乙二醇)和气体收集系统(主要设有脱脂棉过滤器、真空泵、气体流量计)。滴管炉单元用于预热反应气氛或煤快速热解产生连续挥发分, 经滴管炉预热后的气氛或产生的挥发分经过反应横管通入固定床单元, 实现反应气氛与兰炭的相互作用。

**挥发分与兰炭相互作用实验:**先称取一定量的煤样和石英砂(粒径 30-40 目)分别装入细煤料仓和石英砂料仓, 两者进料速率均设为 120 g/h。再称取一定量的煤样, 装入固定床反应管, 形成高度 10 cm 的煤床层。通入  $\text{N}_2$  校验装置的气密性, 并吹扫系统。气密性良好后, 启动滴管炉热解单元加热炉。将滴管炉温度升至 750 °C 后, 固定床采用 10 °C/min 的升温速率开始加热, 此时固定床热解实验开始。待固定加热至预设热解温度并稳定 30 min 后, 开启滴管炉热解单元的送料电机, 使煤样与石英砂下落进入滴管炉反应管, 进而发生快速热解反应。热解



1—细煤料仓;2—石英砂料仓;3—螺旋给料机;4—电加热炉;5—滴管炉反应管;6—粗煤料仓;7—立式反应管;8—气固分离器;9—排料阀;10—产物接收器;11—多级冷却系统;12—过滤器;13—真空泵;14—湿式流量计

图2 滴管炉耦合固定床装置图

Fig. 2 Schematic diagram of the drop tube coupled with fixed-bed reactor

产生的挥发分(主要组分为焦油、 $H_2O$ 、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 及 $C_2$ - $C_3$ 烷烃和烯烃)经气固分离器后通过反应横管进入固定床单元,让其与煤热解产生的兰炭相互作用。实验过程中,通过真空泵调节反应系统压力为常压。同时,固定床温度达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 后,每间隔 $10\text{ min}$ 用气袋收集气体,用湿式气体流量计计量此时间间隔产气的体积。相互作用 $60\text{ min}$ 后停止加热,关闭真空泵和低温循环冷凝泵。在 $N_2$ 保护下,待反应温度降至室温后,打开固体产品出料旋转电机,收集并称量固体产物质量。

滴管炉耦合固定床反应装置中 $N_2$ 气氛下煤热解生成兰炭实验:以 $N_2$ 气氛下煤热解实验作为研究挥发分与兰炭相互作用的对照试验。称取一定量的煤样,装入固定床反应管,形成高度 $10\text{ cm}$ 的煤床层,并通入 $N_2$ 吹扫装置、检验气密性。此时,滴管炉作为 $N_2$ 气氛预热器为固定床煤热解单元提供反应惰性气氛,其在 $N_2$ 气氛下加热至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 后,固定床反应器以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至设定热解温度,在热解终温保温 $90\text{ min}$ 制备兰炭。实验过程中对气、固产品进行收集和分析,方法与挥发分与兰炭相互作用实验中相同。

## 1.4 产品分析检测

### 1.4.1 气体产物分析

利用气相色谱检测实验过程每个气袋中气体的组成和含量。实验所用的气相色谱仪GC7900检测器有氢火焰离子化检验器(FID)和热导池检测器(TCD)两个检测器通道,分别用于检测烃类气体( $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_3H_8$ )和无机类气体( $N_2$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ ),煤气的组成用除去 $N_2$ 和 $O_2$ 的归一化法表示。

固定床中煤气的产量利用气相色谱测定的体积分数和进气 $N_2$ 流量、反应时间,用 $N_2$ 平衡计算,其计算公式为:

$$Q_i = \frac{Q_{N_2} \times t_i}{y_{N_2}} \quad (1)$$

$$Y_i = \sum(Q_i \times y_i) \quad (2)$$

其中, $Q_i$ 为不同反应时间间隔的气量,mL; $Q_{N_2}$ 为不同反应时间间隔输入的 $N_2$ 体积,mL; $y_i$ 为不同反应时间间隔测定的各组分的体积分,Vol.%; $t_i$ 为反应时间间隔,s。

滴管炉耦合固定床实验所得气体产物中各有效组分的产量利用气相色谱测定的体积分和湿式气体流量计计量的体积流量进行计算。

$$Y_j = \sum(Q_i \times y_i) \quad (3)$$

其中,  $Y_j$  为挥发分-兰炭相互作用实验中总气体产量,  $Q_i$  为不同时间间隔的气量, mL。

#### 1.4.2 固体产物分析

本研究的实验数据以空气干燥基(ad)为计算标准, 便于统一分析比较。固体兰炭产率计算公式为:

$$Y_s = \frac{m_s}{m} \times 100\% \quad (4)$$

其中,  $Y_s$  是固体兰炭产率, wt.%;  $m_s$  是反应后固体兰炭的质量, g;  $m$  是原料煤/兰炭的总质量, g。

固定床热解单元收集的固体产物称重计算得到兰炭产率。根据 GB/T25211-2010 标准研磨兰炭, 筛分的 80 目以下的兰炭粉末进行工业分析(考察兰炭的水分  $M_{ad}$ 、灰分  $A_d$ 、挥发分  $V_{daf}$  和固定碳  $FC_d$ )、45-55 目的兰炭粉末进行比电阻的测定(参照 YB/T035-1992 焦炭电阻率的测定方法)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解温度对兰炭性能的影响

为获知神木煤的基础热解特性并确定考察的实验温度范围, 首先利用热分析仪测定了粒径小于 0.2 mm 煤样, 在  $N_2$  流量为 80 mL/min, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  下的热解行为, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 随热解温度的增加, 在  $50\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $400\sim 550^\circ\text{C}$  和  $650\sim 800^\circ\text{C}$  温度区间存在三个明显的失重峰, 分别由自由水和结合水/吸附气体脱除、挥发分脱除和灰分的分解所引起。为了尽可能的获得高产率的兰炭, 同时副产煤气和焦油, 实验考察的热解温度范围确定为  $550\sim 750^\circ\text{C}$ 。

通过管式炉反应器不同热解温度制备的兰炭性能如表 4 所示。由表可知, 随着热解温度升高, 兰

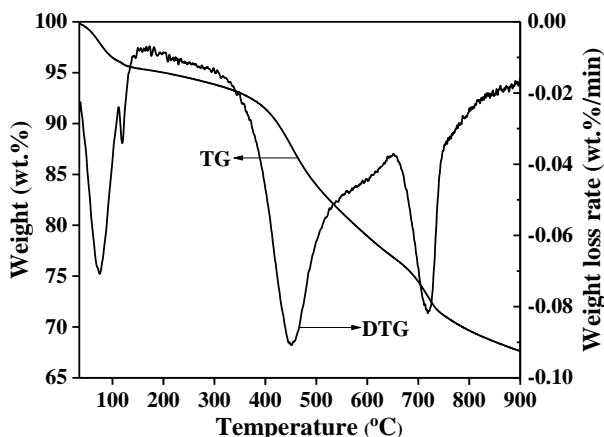


图3 神木煤的TG与DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of SM coal

炭的灰分( $A_d$ )与固定碳( $FC_d$ )逐渐升高, 挥发分( $V_{daf}$ )与比电阻逐渐降低。这是因为温度升高促进了煤中挥发分的深度析出与大分子结构的缩聚反应, 使得兰炭中固定碳相对富集, 灰分含量因固体质量减少而相对升高<sup>[26]</sup>。比电阻的降低与兰炭微观结构变化密切相关: 随着热解程度加深, 兰炭中芳烃结构的氢原子不断损失, 石墨晶格排列更加紧密, 电子传导能力增强, 导致比电阻显著下降。综合兰炭产率与性能指标,  $550\sim 700^\circ\text{C}$  为神木煤制备兰炭的适宜温度范围。

表4 煤热解终温对兰炭产率和性能的影响

Table 4 Influence of pyrolysis temperature on the yield and properties of blue coke

温度/ $^\circ\text{C}$	兰炭产率/%	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$FC_d/\%$	比电阻/ $10^6\Omega\cdot\text{m}$
550	81.41	0.67	5.95	11.57	81.81	$1.24\times 10^{11}$
600	78.42	0.99	6.72	9.96	82.33	$8.12\times 10^9$
650	76.44	0.97	7.23	8.21	83.59	$8.32\times 10^7$
700	75.00	0.6	7.97	5.81	85.62	$7.11\times 10^5$
750	72.88	0.59	9.36	4.03	86.02	$2.73\times 10^4$

### 2.2 单一活性组分与兰炭的相互作用

#### 2.2.1 $\text{CO}_2$ 与兰炭的相互作用

在明确惰性气氛下热解温度对兰性能影响规律的基础上, 进一步考察工艺气氛中单一活性组分  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  与兰炭的相互作用, 以揭示其对兰炭性能的影响规律。与  $\text{CO}_2$  相互作用后, 兰炭的质量变化、气体产物组成及性能指标如表 5 和表 6 所示。与  $\text{N}_2$  气氛相比,  $\text{CO}_2$  气氛下  $550^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$  时兰炭的质量变化率分别为  $-2.60\%$ 、 $-1.90\%$ 、 $-1.51\%$ , 与  $\text{N}_2$  气氛的质量变化率 ( $-2.20\%$ 、 $-2.35\%$ 、 $-1.90\%$ ) 相差不多, 两种气氛下相互作用后兰炭的相对质量变化率均在  $\pm 0.45\%$  以内, 产生质量损失的主要原因是随着热解时间的延长挥发分深度脱除。气体产物中  $\text{CO}$  含量略有增加, 从  $650^\circ\text{C}$  的  $11.79\text{ mL/g}$  增至  $750^\circ\text{C}$  的  $17.71\text{ mL/g}$ , 但整体增幅较小。如表 6 所示,  $\text{CO}_2$  气氛与  $\text{N}_2$  气氛下兰炭的工业分析结果(水分、灰分、挥发分及固定碳含量)并未呈现出显著差异。这一宏观上的相似性, 主要归因于本实验中采用的兰炭粒径较大, 且热解温度升高导致兰炭反应活性降低, 使得  $\text{CO}_2$  与兰炭的气化反应难以发生, 仅呈现微弱的反应作用<sup>[27-28]</sup>。此外, 兰炭灰分含量随着热解温度的增加而增大<sup>[29]</sup>, 这使得兰炭与  $\text{CO}_2$  的气化反应活性增强, 进而提高了  $\text{CO}$  含量。然而, 比电阻呈现出不同的趋势。与氮气气氛下相比, 在  $550^\circ\text{C}$  和

650 °C下分别降低了38.18%和49.59%，而在750 °C下增加了116.67%。这一现象的原因推测是：低温下CO<sub>2</sub>倾向于和表面附着的焦油和无定形碳发生反

应，使得兰炭碳骨架得以暴露，从而促进了电子传导；而高温下，CO<sub>2</sub>开始对兰炭碳骨架进行刻蚀，导致比电阻上升。

表5 CO<sub>2</sub>与兰炭相互作用对兰炭和气体产量的影响

Table 5 Influence of CO<sub>2</sub> and blue-coke interaction on the yield of blue-coke and gas

温度/°C	气氛	兰炭的质量变化/%	两种气氛作用后兰炭相对质量变化/%*	两种气氛作用后CO变化/ml·g <sup>-1</sup> *
550	CO <sub>2</sub>	-2.60	-0.40	+0.17
	N <sub>2</sub>	-2.20		
650	CO <sub>2</sub>	-1.90	+0.45	+11.79
	N <sub>2</sub>	-2.35		
750	CO <sub>2</sub>	-1.51	+0.39	+17.71
	N <sub>2</sub>	-1.90		

注：\* 两种气氛作用后兰炭相对质量变化、两种气氛作用后CO变化计算以N<sub>2</sub>气氛热解数据为基础，计算CO<sub>2</sub>气氛下质量与CO的差值。

表6 CO<sub>2</sub>与兰炭相互作用对兰炭性能的影响

Table 6 Influence of CO<sub>2</sub> and blue-coke interaction on the properties of blue-coke

温度/°C	气氛	M <sub>ad</sub> /%	A <sub>d</sub> /%	V <sub>daf</sub> /%	FC <sub>d</sub> /%	比电阻/ 10 <sup>-6</sup> Ω·m
550	CO <sub>2</sub>	1.84	7.18	15.42	78.50	2.43×10 <sup>10</sup>
	N <sub>2</sub>	1.63	7.34	14.68	79.06	3.93×10 <sup>10</sup>
650	CO <sub>2</sub>	0.56	7.11	7.28	86.13	6.20×10 <sup>6</sup>
	N <sub>2</sub>	0.91	7.54	7.51	85.52	1.23×10 <sup>7</sup>
750	CO <sub>2</sub>	0.7	7.69	3.50	89.07	6.63×10 <sup>3</sup>
	N <sub>2</sub>	0.86	7.43	3.52	89.31	3.06×10 <sup>3</sup>

### 2.2.2 H<sub>2</sub>O与兰炭的相互作用

与H<sub>2</sub>O相互作用后兰炭及气体组分含量变化

如表7和图4所示。由表7可知，550-600 °C时，水蒸气气氛下兰炭的质量变化率(-1.75%、-3.40%)与N<sub>2</sub>气氛下兰炭的质量变化率(-2.20%、-2.80%)相近，相对质量变化率为+0.44%、-0.60%，表明此温度区间H<sub>2</sub>O与兰炭未发生明显反应。当温度升至650 °C以上时，水蒸气气氛下兰炭质量变化率显著增大，750 °C时达到-4.36%，说明H<sub>2</sub>O与兰炭发生了气化反应。同时，由图4可知，650 °C以上H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>产量显著增加，其中H<sub>2</sub>产量增幅最为明显，750 °C时达到26.89 mL/g，远高于CO与CO<sub>2</sub>产量。这主要归因于H<sub>2</sub>O与兰炭发生了气化反应，即C+H<sub>2</sub>O=CO+H<sub>2</sub>和C+2H<sub>2</sub>O=CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>。

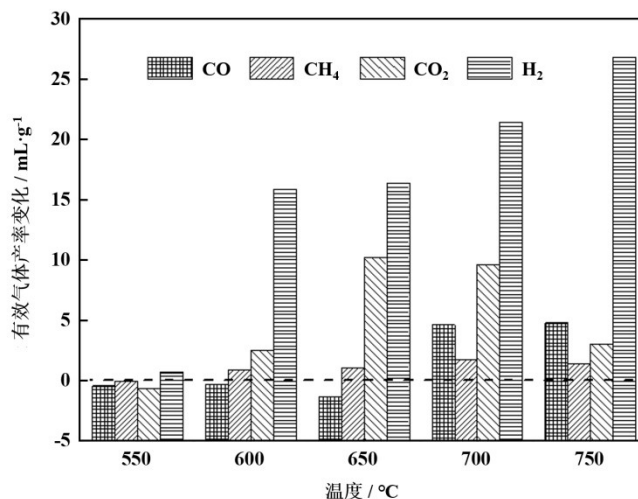
表7 H<sub>2</sub>O与兰炭相互作用对兰炭和气体产量的影响

Table 7 Influence of H<sub>2</sub>O and blue-coke interaction on the yield of blue-coke and gas

温度/°C	气氛	质量变化/%	两种气氛作用后相对质量变化/%	两种气氛作用后CO/mL·g <sup>-1</sup>	两种气氛作用后CH <sub>4</sub> /mL·g <sup>-1</sup>	两种气氛作用后CO <sub>2</sub> /mL·g <sup>-1</sup>	两种气氛作用H <sub>2</sub> /mL·g <sup>-1</sup>
550	H <sub>2</sub> O	-1.75	0.44	-0.43	-0.03	-0.66	0.70
	N <sub>2</sub>	-2.2					
600	H <sub>2</sub> O	-3.4	-0.6	-0.31	0.91	2.52	15.88
	N <sub>2</sub>	-2.8					
650	H <sub>2</sub> O	-4	-1.65	-1.29	1.05	10.19	16.41
	N <sub>2</sub>	-2.35					
700	H <sub>2</sub> O	-4.3	-1.59	4.65	1.76	9.66	21.47
	N <sub>2</sub>	-2.71					
750	H <sub>2</sub> O	-4.36	-1.99	4.79	1.38	3.06	26.89
	N <sub>2</sub>	-2.37					

不同温度下相互作用后兰炭性能的变化如表8所示。H<sub>2</sub>O与兰炭相互作用对兰炭性能的影响具有温度依赖性：600 °C以下二者基本无反应，该条件下兰炭性能与N<sub>2</sub>气氛下所得结果无显著差异。650 °C以上H<sub>2</sub>O与兰炭发生了气化反应，虽然兰炭水分、

灰分、挥发分、固定碳与N<sub>2</sub>气氛下相比无显著差异，但该温度下比电阻整体呈现上升趋势。究其原因，受限于实验所用兰炭的较大粒径，气化反应主要局限于颗粒表层，内部基质未深度参与反应，致使工业分析指标(水分、灰分、挥发分、固定碳)波动不显

图4 H<sub>2</sub>O与兰炭相互作用对气体组成影响Fig. 4 Influence of H<sub>2</sub>O and blue-coke interaction on the variation of gas components

著;然而,水蒸气对兰炭表面孔隙结构的刻蚀作用,增加了导电阻力,从而导致兰炭比电阻的升高。

表8 H<sub>2</sub>O与兰炭相互作用对兰炭性能的影响Table 8 Influence of H<sub>2</sub>O on the properties of char

温度/°C	气氛	M <sub>ad</sub> /%	A <sub>d</sub> /%	V <sub>daf</sub> /%	FC <sub>d</sub> /%	比电阻/ 10 <sup>-6</sup> Ω·m
550	H <sub>2</sub> O	1.96	7.18	14.64	79.23	4.24×10 <sup>10</sup>
	N <sub>2</sub>	1.63	7.34	14.68	79.06	2.71×10 <sup>10</sup>
600	H <sub>2</sub> O	1.01	6.76	10.41	83.53	4.84×10 <sup>7</sup>
	N <sub>2</sub>	1.36	8.19	9.83	82.79	2.87×10 <sup>7</sup>
650	H <sub>2</sub> O	0.45	8.79	6.57	85.21	8.67×10 <sup>6</sup>
	N <sub>2</sub>	0.91	7.54	7.51	85.52	1.23×10 <sup>7</sup>
700	H <sub>2</sub> O	0.43	7.35	6.35	86.76	1.70×10 <sup>5</sup>
	N <sub>2</sub>	1.14	8.15	5.66	86.65	1.53×10 <sup>5</sup>
750	H <sub>2</sub> O	1.07	8.04	3.85	88.43	1.14×10 <sup>4</sup>
	N <sub>2</sub>	0.86	7.43	3.52	89.31	3.06×10 <sup>3</sup>

基于热力学计算,常压下碳与CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O的气化反应起始温度约700 °C。对比CO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>O与兰炭的相互作用可以发现,CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O与兰炭的实际气化反应温度(650 °C)低于理论值,且相同温度下H<sub>2</sub>O与兰炭的反应强度更高。这主要是因为:(1)兰炭灰分中的碱金属/碱土金属降低了反应温度,使其在700 °C以下发生部分气化反应;(2)H<sub>2</sub>O分子中的氧原子更容易断键,且H<sub>2</sub>O分解产生的H·能促进兰炭表面反应的进行,而CO<sub>2</sub>分子结构相对稳定,其与兰炭的反应难度更大<sup>[30-31]</sup>。综合对比CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O与兰炭的相互作用可以看出,在550 - 750 °C中低温热解范围内,CO<sub>2</sub>与兰炭仅发生微弱反应,未产生明显气化效应;H<sub>2</sub>O在650 °C以上虽表现出一定气化活

性,但受兰炭粒径限制,仅发生表面气化,未显著改变固定碳、灰分及比电阻等关键性能指标。这些结果表明单一活性组分在考察的实验条件下对兰炭性能无明显调控作用。

## 2.3 挥发分与兰炭的相互作用

### 2.3.1 滴管炉快速热解产物分布

为了考察挥发分与兰炭的相互作用,本文利用滴管炉快速热解单元提供连续的挥发分,与固定床单元热解获得的兰炭发生相互作用,研究不同制焦温度下挥发分与原位兰炭之间相互作用对兰炭性能的影响。滴管炉快速热解单元在750 °C下运行60 min,气体产物组成随时间的变化如图5所示。装置运行20 min后,各气体组分(CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>)的含量基本稳定,表明滴管炉热解系统运行稳定,能够连续提供稳定的挥发分。挥发分冷凝分离后获得焦油产率为4.31 wt%、水产率为1.58 wt%、气体产率为11.03 wt%。因此挥发分中焦油占比25.5 wt%,水占比9.3 wt%,气体(CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>)占比65.2 wt%。

### 2.3.2 挥发分与兰炭的相互作用

滴管炉耦合固定床反应器中,固定床N<sub>2</sub>气氛下不同温度下煤热解制备兰炭的工业分析和比电阻结果如表9所示。对比表4可以看出,相同的热解温度下,转炉反应器制备的兰炭固定碳含量高、挥发分含量低,比电阻降低。上述结果说明,在相同温度和恒温时间下,固定床中的煤热解程度低于转炉反应器,这主要归因于转炉反应器的煤料比固定床受热程度更均匀,传热效果更好。

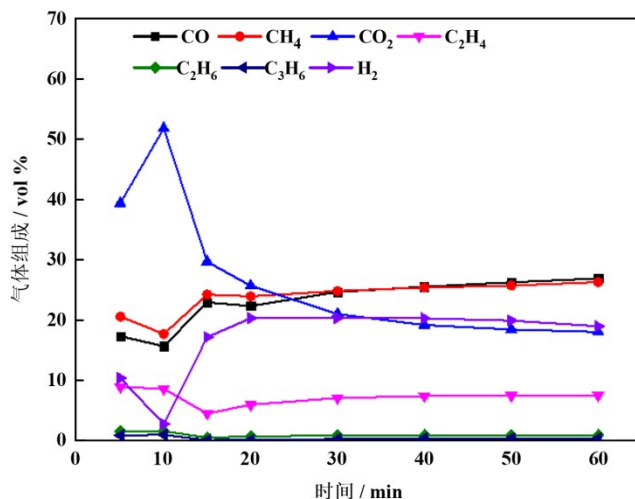


图5 热解气体组成随时间变化

Fig.5 Evolution of pyrolysis gas composition with time on stream

表9 滴管炉耦合固定床中不同热解温度所得兰炭产率和性能  
Table 9 The yield and properties of blue coke in drop-tube coupled fixed-bed reactor at different temperatures

温度/°C	兰炭产率/%	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$FC_d/\%$	比电阻/ $10^{-6}\Omega\cdot m$
550	79.93	1.27	7.79	14.01	79.29	$8.16\times 10^9$
600	79.53	2.49	7.12	13.05	80.76	$2.87\times 10^9$
650	77.15	1.82	6.19	11.27	83.23	$5.14\times 10^6$
700	75.80	1.35	7.5	9.91	83.34	$5.15\times 10^5$

滴管炉快速热解挥发分与固定床热解兰炭相互作用后的兰炭性能参数如表10所示。由表可知,与 $N_2$ 气氛下热解相比,550 °C和650 °C时挥发分与兰炭相互作用后的兰炭产率增加,且500 °C时增加的更明显。这是由于兰炭作为固定床的滤料,能够捕集粉煤快速热解挥发分中携带的粉尘颗粒,这说明本文提出的新工艺为煤气中粉尘的有效捕集提供了有效解决途径。550 °C和650 °C条件下,相互作用后兰炭的产率分别从79.53%和77.15%增至85.12%和80.04%。这些现象表明,挥发分的存在抑

制了兰炭的进一步热解,且温度越低抑制效果越显著<sup>[32]</sup>。这是因为挥发分中含有大量不饱和烃类与自由基,这些物质容易吸附在兰炭表面,堵塞兰炭孔隙,阻碍挥发分的进一步析出与兰炭的缩聚反应。550 °C时,相互作用后比电阻从 $8.16\times 10^9 \Omega\cdot m$ 升至 $1.20\times 10^{10} \Omega\cdot m$ ;而650 °C时比电阻从 $5.14\times 10^9 \Omega\cdot m$ 降至 $2.51\times 10^9 \Omega\cdot m$ 。这一现象的原因推测是:550 °C时,兰炭表面沉积了较多焦油和无定形碳,这些物质无序结构阻碍了电子的传导,从而导致比电阻增加。而在650 °C,水蒸气活性增强,能够与兰炭表面的无定形碳发生反应,使其有序化程度增加,进而导致比电阻下降。

综合 $CO_2$ -兰炭、 $H_2O$ -兰炭、挥发分-兰炭三类相互作用可以发现,中低温热解体系下不同活性组分-兰炭作用路径呈现明显差异。 $CO_2$ 和 $H_2O$ 的作用以微弱气化或表面反应为主,中低温条件下对兰炭性能影响不显著;而挥发分通过吸附、堵孔抑制兰炭进一步热解<sup>[17]</sup>,显著提高兰炭产率并改变其关键性能指标,是影响兰炭性能的主要因素。

表10 兰炭-挥发分相互作用对兰炭产率和性质的影响

Table 10 Influence of volatiles on the yield and properties of blue coke

温度/°C	实验类型	兰炭产率/%	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$FC_d/\%$	比电阻/ $10^{-6}\Omega\cdot m$
550	单独热解	79.53	1.27	7.79	13.84	79.29	$8.16\times 10^9$
	挥发分与兰炭原位作用	85.12	1.44	8.06	12.52	80.27	$1.20\times 10^{10}$
650	单独热解	77.15	1.82	6.19	11.07	83.23	$5.14\times 10^6$
	挥发分与兰炭原位耦合作用	80.04	3.08	6.87	13.36	80.29	$2.51\times 10^6$

### 3 结论

本研究以神木煤为原料,在中低温条件下,探究了 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和热解挥发分与兰炭作用后其性能的变化规律,得到如下结论。

(1)在回转炉反应器煤热解制备兰炭过程中,随热解温度升高,兰炭产率降低,灰分与固定碳升高,挥发分与比电阻降低。在热解终温 $550\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ 区间、保温时间 $60\text{ min}$ 条件下,所制兰炭固定碳含量 $\text{FC}_d > 80\%$ 、灰分低 $\text{A}_d < 80\%$ 和比电阻 $\rho > 5 \times 10^4 \mu\Omega \cdot \text{m}$ ,符合作为还原剂的质量标准要求。

(2)固定床中单一活性组分与兰炭的相互作用研究表明在 $650\text{ }^\circ\text{C}\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 均会与兰炭发生反应。受限于兰炭粒径,反应程度较弱,兰炭工业分析指标变化不明显。然而比电阻表现出差异: $\text{CO}_2$ 活性相对较弱,仅仅在高温下通过改变兰炭表面结构导致比电阻增加;相比之下,水蒸气表现出更强的活性,在所考察的温度范围内,均可以和兰炭表面发生反应,导致比电阻增加。

(3)滴管炉耦合固定床反应器的挥发分与兰炭的相互作用研究表明,挥发分可抑制兰炭的进一步热解,增加兰炭产率。 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,兰炭表面沉积了较多焦油和不定形碳,这些物质无序结构阻碍了电子的传导,从而导致比电阻增加。而在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,水蒸气活性增强,能够与兰炭表面的不定形碳发生反应,使其有序化程度增加,进而导致比电阻下降。后续研究可进一步聚焦兰炭微观结构变化与相互作用机制的关联性,为兰炭的制备提供理论指导。

#### 参考文献

- [1] 杨方亮. “十五五”煤炭行业资源综合利用发展路径研究[J]. 中国煤炭, 2025, 51(12): 13-25.  
YANG F L. Research on development pathways for comprehensive resource utilization in the coal industry during 15<sup>th</sup> Five- Year Plan period [J]. China Coal, 2025, 51 (12): 13-25.
- [2] 吴振群, 常鸿, 欧国标, 等. “双碳”背景下我国煤炭资源现状及清洁利用技术研究进展[J]. 应用化工, 2025, 54(4): 1036-1041.  
WU Z Q, CHANG H, OU G B, et al. Research on China's coal resource status and progress of clean utilization technology under the “carbon peak and carbon neutrality” background[J]. Applied Chemical Industry, 2025, 54(4): 1036-1041.
- [3] 任文君, 代飞, 隋军. 低阶煤热解-气化耦合一体化技术进展[J]. 当代化工, 2025, 54(05): 1202-1211.  
REN W J, DAI F, SUI J. Progress of pyrolysis-gasification coupling integrated technology of low-rank coal[J]. Contemporary Chemical Industry, 2025, 54(05): 1202-1211.
- [4] 魏嘉明, 李晓光, 王莹燕, 等. 煤热解高温粉焦气力输送特性[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(S1):120-126.  
WEI J M, LI X G, WANG Y Y, et al. Pneumatic conveying characteristics of high-temperature powdered coke from coal pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(S1): 120-126.
- [5] 汪寿建. 低阶煤清洁高效梯级利用关键技术及全产业链探讨[J]. 煤化工, 2017, 45(05):18-24.  
WANG S J. Discussion on Key Technologies of Clean and Efficient Cascade Utilization of Low Rank Coal and Its Whole Industrial Chain[J]. Coal Chemical Industry, 2017, 45 (05):18-24.
- [6] OFOE J T, YUSUF M, IBRAHIM H. A review on coal pyrolysis and gasification: understanding the chemistries and influence of operating conditions[J]. Clean Energy, 2025, 9(5): 3-21.
- [7] GAO Y, SUN L Y, TIAN Y Y. Pyrolysis characteristics and product distribution of low-rank coal with heat-carrying particles adopting TG-FTIR and a novel self-mixing down tube reactor[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2024, 54: 104041.
- [8] Tian Y, Lan X, Song Y, et al. Preparation and characterization of formed activated carbon from fine blue-coke[J]. International Journal of Energy Research. 2015;39 (13): 1800-1806.
- [9] 王志强, 姜德鹤. 使用蓝炭搭配冶金焦冶炼高碳铬铁[J]. 铁合金, 2017;48(01): 1-3.  
WANG Z Q, JIANG D H. SMELTING HIGH CARBON FERROCHROME USING BLUECOKE COLLOCATION OF METALLURGICAL COKE[J]. FERRO-ALLOYS, 2017;48(01): 1-3.
- [10] Feng Y C, Xu S P. Blue-coke production technology and the current state-of-the-art in China[J]. Carbon Resources Conversion, 2020;3: 82-94.
- [11] MENG F R, YU J L, TAHMASEBI A, et al. Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite[J]. Energy Fuels, 2014, 28: 275-284.
- [12] GB/T 25211-2010, Specifications of blue-coke, China standards online, Standards Press of China.
- [13] XUE F F, LI D, GUO Y T, et al. Technical progress and the prospect of low-rank coal pyrolysis in China[J]. Energy Technol. 2017, 5: 1897 - 1907.
- [14] ZHANG Q J, WANG C A, LIU J H, et al. Research progress and developing trend of lump coal dry pyrolysis technology [J]. Coal Sci. Technol. 2016, 44: 179-187.
- [15] RAN W L, ZHANG Z G, FAN Y J, et al. Development

- status and trend of low temperature pyrolysis technology of lump coal[J]. *Coal Chem. Ind.* 2014, 10-14.
- [16] Strakhov V M, Surovtseva I V, D'yachenko A V, et al. Semicoke production and quality at Chinese vertical SJ furnaces[J]. *Coke Chem*, 2007, 50: 124 - 130.
- [17] FENG Y C, XU S P, WANG K C, et al. Coal pyrolysis under varied atmospheres and temperatures in a moving-bed pyrolyzer for blue-coke production[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 234: 107322.
- [18] ZHANG J J, WANG G Y, XU S P. Upgrading of biomass fast pyrolysis oil over a moving bed of coal char[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2020, 3: 130-139.
- [19] FENG Y C, XU S P, WANG K C. Pyrolysis of shenmu coal to prepare blue-coke used as reductant[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 180: 106561.
- [20] GONG Z R, GUAN Y S, WU F, et al. Influence of volatile-char interaction time on the evolution of reducing and nitrogen containing components during coal partial gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2026, 125: 102429.
- [21] TAN Z W, LU T Y, JERZAK W, et al. Effects of intrinsic and external potassium on biochar structure evolution in volatile-char interactions during biomass pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2026, 193(1): 107472.
- [22] WU H W, LI X J, HAYASHI J, et al. Effects of volatile - char interactions on the reactivity of chars from NaCl-loaded Loy Yang brown coal[J]. *Fuel*, 2005, 84: 1221-1228.
- [23] ZHANG S, HAYASHI J, LI C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IX. Effects of volatile-char interactions on char - H<sub>2</sub>O and char - O<sub>2</sub> reactivities[J]. *Fuel*, 2011, 90: 1655-1661.
- [24] 马萌, 白永辉, 卫俊涛, 等. 生物质与煤(共)热解/气化过程中挥发分-半焦交互作用研究与进展[J]. *化工学报*, 2022, 73 (11): 5186-5200.
- MA M, BAI Y H, WEI J T, et al. Research and progress of volatile-char interaction during biomass and coal(co-) pyrolysis/gasification process[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73 (11): 5186-5200.
- [25] 冯冬冬, 赵义军, 刘鹏, 等. 挥发分-半焦交互反应对生物质热解半焦特性的影响[J]. *化工学报*, 2016, 67(11): 4787-4794.
- FENG D D, ZHAO Y J, LIU P, et al. Effect of volatile-char interaction on pyrolysis biochar characteristics[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(11): 4787-4794
- [26] 黄南, 刘典福, 吴东垠, 等. 制备温度对不同煤种兰炭性质的影响[J]. *节能与环保*, 2002, (05): 15-18.
- HUANG N, LIU D F, WU D Y, et al. The effect of preparation temperature on the properties of semi-coke from different coal ranks[J]. *Energy Conservation & Environmental Protection*, 2002, (05): 15-18.
- [27] 梁丽彤, 张乾, 黄伟, 等. 低阶煤催化解聚兰炭的孔结构特点与 CO<sub>2</sub> 气化反应性[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(10): 3573-3579.
- LIANG L T, ZHANG Q, HUANG W, et al. Pore structure characteristics and gasification reactivity under CO<sub>2</sub> of char from catalytic depolymerization of low-rank coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(10): 3573-3579.
- [28] YUN C F, AN M G, BAN Y P, et al. Insight into the structural properties and CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass and lignite co-pyrolysis char[J]. *Fuel*, 2025, 386: 134213.
- 杨帆, 周志杰, 王辅臣, 等. 神府煤焦与水蒸气、CO<sub>2</sub> 气化反应特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35(06): 660-666.
- [29] YANG F, ZHOU Z J, WANG F C, et al. Characteristic of the Shenfu coal char gasification with steam and carbon dioxide[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2007, 35(06): 660-666.
- [30] ZHAO D, WANG Y, LI Q X, et al. Investigating the interaction between H<sub>2</sub>O-Char and CO<sub>2</sub>-Char in co-gasification through isotope tracer and ReaxFF method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 101, 863-874.
- [31] LIU R, FENG T R, ZHAO X. Investigation of the synergistic effect during biomass char gasification under CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixed atmospheres[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2026, 124: 102354.
- [32] LIU P, ZHAO Y J, GUO Y Z, et al. Effects of volatile char interactions on char during pyrolysis of rice husk at mild temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 702-709.