

液化残渣中灰分对型焦强度的影响及机理分析

于化龙¹ 樊娟¹ 张亚^{1,2} 刘巧妮¹ 史军伟³ 曹明⁴

(1.中煤科工集团西安研究院有限公司 陕西 西安 710054; 2.中国地质调查局 西安地质调查中心 陕西 西安 710054;
3.陕西龙门煤化工有限责任公司 陕西 韩城 715400; 4.中煤西安设计工程有限公司 陕西 西安 710054)

摘要:为了探究液化残渣中灰分对型焦抗压强度的影响,分析了液化残渣与低变质粉煤制备的型焦抗压强度及产品收率的变化情况,并利用热重分析、红外分析对产品进行了检测。结果表明,液化残渣起到黏结剂的作用,灰分是焦炭中的有害物质,通过对比脱灰前后的 DCLR 与 SJC 制备的型焦,其抗压强度有较大的差异,差值最大可达 200 N;煤直接液化残渣中含有大量的氢键,其在热解的过程中会起到供氢的作用,形成挥发分,使失重量增加,从而导致焦收率减小,而焦油和热解气体的提高,对于液化残渣和低变质粉煤的综合利用具有重要的意义。

关键词:灰分;低变质粉煤;液化残渣;型焦

中图分类号:TQ529 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)06-0056-04

Influence of ash in liquefaction residue on formed coke intensity and influence mechanism analysis

YU Hualong¹, FAN Juan¹, ZHANG Ya^{1,2}, LIU Qiaoni¹, SHI Junwei³, CAO Ming⁴

(1.Xi'an Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group Corp, Xi'an 710054, China; 2.Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, China; 3.Shaanxi Longmen Coal Chemical Co., Ltd Hancheng 715400, China; 4.China Coal Xi'an Design Engineering Co., Ltd, Xi'an 710054, China)

Abstract: To investigate the effects of ash on the compressive strength of formed coke, the compressive strength and pyrolysis products yield of formed cokes which were prepared with low rank coal and liquefaction residue were analyzed. The pyrolysis products were characterized by FTIR and TGA. The results showed that the liquefaction residue enhanced the compressive strength, while the ash was hazard for formed coke. Experimental investigation showed that there were big differences in the compressive strength between coke preparation of SJC with DCLR before and after de-ashing, and the maximum difference was up to 200 N. Affected by the hydrogen-donor effect of DCLR, the yield of formed coke decreased, while the yields of gas and tar increased.

Key words: ash; low rank coal; liquefaction residue; formed coke

0 引言

针对我国“富煤、贫油、少气”的能源结构特点,发展煤代油、煤制油技术,利用煤液化技术生产液化燃料油是解决我国能源机构不均的最佳途径之一。在煤直接液化过程中,煤的转化率不可能达到 100%,会产生约 30%的液化残渣。因此,从液化工艺的经济性及资源综合利用方面考虑,对液化残渣进行转化利用具有重要意义。在煤的直接液化工艺

中,煤直接液化残渣(DCLR)是由液化原煤中未转化的有机物质和无机矿物质以及催化剂所构成的,液化残渣是一种高硫、高碳和高灰的物质。液化残渣的含量和组成随着液化工艺不同而不同,在煤直接液化工艺中,减压蒸馏的液化残渣的典型组成为:重质油含量约 30%、沥青烯和前沥青烯约为 25%以及未反应完的原煤约占 30%左右,灰分约占 15%左右。根据液化残渣中不同组分的影响,在前人的研究基础上,主要研究了灰分对液化残渣与低变质粉

收稿日期:2016-03-20;责任编辑:孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.06.011

作者简介:于化龙(1987—)男,江西贵溪人,助理工程师,从事煤炭开采及煤的实验室研究工作。E-mail: 378255038@qq.com

引用格式:于化龙,樊娟,张亚等.液化残渣中灰分对型焦强度的影响及机理分析[J].洁净煤技术,2016,22(6):56-59.

YU Hualong, FAN Juan, ZHANG Ya et al. Influence of ash in liquefaction residue on formed coke intensity and influence mechanism analysis[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(6): 56-59.

煤制备的型焦抗压强度及产品收率的影响。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用低变质粉煤为神木县孙家岔地区的长焰煤(SJC), DCLR 来自于我国西部某直接液化厂,

原料性质分析见表1。由表1可以看出,低变质煤与液化残渣挥发分均达到30%以上。液化残渣的硫分与灰分均高于低变质煤,其灰分高达17.74%,全硫含量高达2.16%。另外,液化残渣具有较高的黏结性,通过实验室测定黏结指数(G 值)为95,高于焦煤的黏结指数(77)。

表1 原料的工业分析、元素分析及黏结性指数

Table 1 Proximate analysis ultimate analysis and caking analysis of the raw materials

原料	工业分析/%				元素分析/%					黏结性指数	
	M_t	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$w(C_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{t,ad})$	G	Y/mm
SJC	3.41	2.64	37.79	56.16	76.4	17.6	4.7	1.00	0.30	0	0
DCLR	0.14	17.74	33.75	48.37	75.00	17.83	4.22	0.79	2.16	95	24

注: Y 为胶质层最大厚度。

1.2 试验步骤

将DCLR、去灰液化残渣(D-DCLR)分别和SJC按照一定比例混合后,准确称取15g混合料,随后加入10%的水,搅拌均匀后置于模具($\phi 30\text{ mm} \times 80\text{ mm}$)中,利用台式粉末压片机在一定压力下加压成型,脱模之后得到 $\phi 30\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 圆柱形型焦,自然风干24h,装入自制玻璃仪器放入马弗炉中在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行热解,同时收集产物。热解结束后,对型焦的抗压强度进行测定。

1.3 型焦抗压强度测定

将圆柱形型焦置于型号为FYD-40-A的台式粉末压片机上,保持其短轴与载物台垂直,匀速对型焦逐渐加大压力直至碎裂。当型焦碎裂时,仪表盘的压强数据突然减小,记录此时的数据压强 P ,利用公式(1)对型焦的抗压强度进行计算

$$F = P \left(\frac{1}{4} \pi D^2 \right) \quad (1)$$

式中, F 为型焦的抗压强度, N; P 为型焦破碎时的压强, Pa; D 为型焦的直径, m。

2 结果分析

2.1 型焦抗压强度分析

选取成型压力为6 MPa,液化残渣的添加量分别为10%、20%、30%,热解终温为 $700\text{ }^\circ\text{C}$,热解时间为90 min时,分别对制备的型焦进行抗压强度测试,结果如图1所示。

由图1可以看出,液化残渣中的灰分对型焦的抗压强度产生了重要影响。在不同的液化残渣添加比例下,利用D-DCLR制备得到的型焦抗压强度均

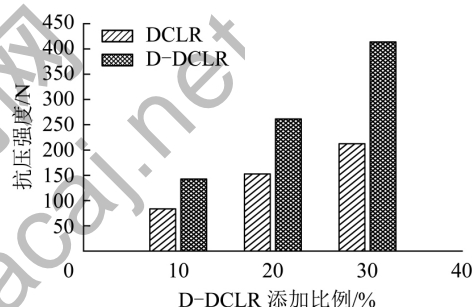


图1 添加去灰液化残渣制备得到型焦的抗压强度

Fig. 1 Compressive strength of formed coke with D-DCLR

高于利用DCLR制备得到型焦的抗压强度。在液化残渣添加量为30%时,差值高达200 N左右。

2.2 热解产物收率分析

选取液化残渣的添加比例为40%,热解终温为 $700\text{ }^\circ\text{C}$,热解时间为90 min时,热解后产物产率如图2所示。由图2可以看出,利用添加脱灰之后的DCLR制备型焦时,热解之后焦炭的收率降低,而焦油和气体的收率则增大。这是由于灰分占据煤焦的部分空隙,降低了DCLR在热解过程中的活性,因

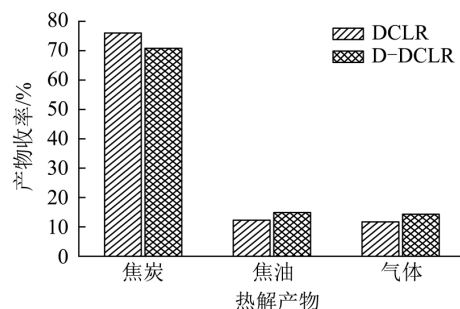


图2 添加DCLR与D-DCLR制备型焦热解后产物收率

Fig. 2 Pyrolysis products yield of formed coke with DCLR and D-DCLR

此,通过添加 D-DCLR,在热解制备型焦的过程中,反应活性会增强,并且胶质体温度间隔增大,D-DCLR与SJC煤反应得更加充分。

3 机理分析

3.1 去灰前后液化残渣的组成

目前,用于脱除煤中灰分的试剂有酸(HF、HCl、HNO₃等)也有碱(NaOH)^[1-3],王同华等^[4]考察了HF的浓度、反应时间及温度等因素对几种褐煤的脱灰效果的影响,发现脱灰效果随着HF浓度的增加

而显著提高。本试验中选取HF对DCLR进行脱灰,DCLR脱灰前后结果分析见表2。由表2可以看出,液化残渣去灰后,液化残渣的灰分从17.74%降低到10.62%,而G值达到98,Y值提高到26mm,Y与G分别是表征煤黏结性和结焦性的重要参数,其中Y反映胶质体含量,焦炭需要有足够胶质体来充分浸润、黏结煤中固化物质,控制Y值在17~22mm为宜。要制备高强度的焦炭则必须有足够的G值,控制G在60~75为宜。这表明去灰有助于提高液化残渣的黏结性与结焦性。

表2 DCLR脱灰前后工业分析、元素分析及黏结性分析

Table 2 Proximate analysis ultimate analysis and caking analysis of DCLR before and after de-ashing

样品	工业分析/%				元素分析/%					黏结性指数	
	M_t	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$w(C_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{t,ad})$	G	Y/mm
DCLR	0.14	17.74	33.75	48.37	75.00	17.83	4.22	0.79	2.16	92	24
D-DCLR	0.26	10.62	33.19	55.93	78.58	14.83	4.44	0.81	1.34	98	26

对型焦抗压强度高起决定性作用的是液化残渣产生的胶质体是否能够充分地颗粒之间流动浸润,使得颗粒之间黏结起来。通过表2的性质分析可知,脱除灰分之后,DCLR的G值与Y值均有所提高,这表明DCLR在热解制备型焦的过程中能够产生更多的胶质体来黏结惰性颗粒,使得型焦抗压强度提高。

3.2 去灰前后液化残渣的热重分析

氮气作为载气,流量为5 mL/min;加热速率20 °C/min,终温均为900 °C;原料粒度为0.25 mm,样品质量约10 mg。将称好的原料装入坩埚内,通入氮气,按一定的升温速率分别升至900 °C;热分析仪在原料热解过程中自动采样,根据所得数据可绘制TG和DTG曲线。

根据图3所示的DCLR与D-DCLR的TG和DTG曲线可以得到其热解特性参数,见表3。

表3 DCLR与D-DCLR的热解特性参数

Table 3 Pyrolysis characteristic parameters of the DCLR and D-DCLR

样品	$T_i /$ °C	$T_f /$ °C	$R_{\infty} /$ (% · min ⁻¹)	$T_{\infty} /$ °C	$V_f /$ %
DCLR	333	735	10.21	478	22.31
D-DCLR	263	579	11.28	452	29.84

注: T_i 为起始反应温度; T_f 为终止反应温度; R_{∞} 为最大失重速率; T_{∞} 为最大失重速率对应的温度; V_f 为反应终止时的失重率。

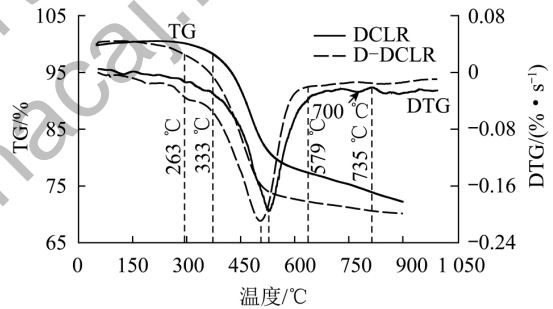


图3 DCLR与D-DCLR的TG和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG for the DCLR and D-DCLR

结合图3与表3可以看出,DCLR经过去灰之后,起始反应温度降低了70 °C,由于DCLR在热解的过程中会产生大量的胶质体,一般情况下,将煤开始软化的温度到开始固化的温度之间的范围称之为胶质体的温度间隔^[5],由表3可以看出,DCLR经过脱灰之后,胶质体温度间隔增大,使得胶质体有充足的时间在煤颗粒之间流动黏结。在达到热解终温时,失重率增加了约7%,这是因为灰分的存在会占据煤焦的部分空隙,使得煤焦的孔隙率有所降低,反应表面积减小,导致在热解过程中活性降低^[6]。

由上述分析可以得出,灰分的脱除使得DCLR的胶质体温度间隔增大,因此在热解制备型焦的过程中,胶质体能够更加充分地起到黏结作用,使得型焦抗压强度增大。其次,灰分的体积膨胀系数是焦炭多孔体的6~10倍,因此当焦炭在高温下收缩时,灰分颗粒却表现出方向与收缩应力方向

相反的膨胀应力^[7], 由此就产生了以灰分颗粒为中心的放射性微裂纹, 而灰分的脱除, 就相当于降低了灰分的这种效应, 因此, DCLR 脱灰能够增强型焦的抗压强度。

3.3 去灰前后液化残渣的红外分析

去灰前后 DCLR 的 FT-IR 分析采用 KBr 压片法, 样品与 KBr 质量比为 1:200, 其中样品质量约为 1.5 mg, 分辨率为 4 cm^{-1} , 在波数为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 收集红外光谱信息。DCLR 去灰前后的红外光谱如图 4 所示。

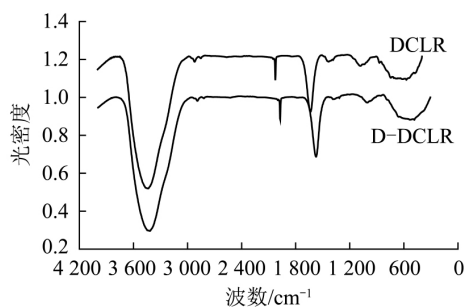


图 4 DCLR 与 D-DCLR 的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrograms of the DCLR and D-DCLR

由图 4 可以看出, DCLR 经过去灰之后, 官能团种类没有发生变化, 只是 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 及 572 cm^{-1} 处的吸收峰的强度有所不同, 红外谱图中 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 分别为羟基的伸缩振动、芳香族中芳核的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起的。而 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 及 572 cm^{-1} 处为矿物质的吸收区域。因此, DCLR 经过酸洗后, 灰分减小, 而有机大分子的主体结构没有发生变化, 这与鲍卫仁等^[8]的研究结果一致。此外, 在 DCLR 中, 羟基 ($3\,440\text{ cm}^{-1}$) 吸收峰位置从 $3\,200\text{ cm}^{-1}$ 移至 $3\,440\text{ cm}^{-1}$, 表明羟基是以多聚体的缔合结构形式存在, 这种缔合结构会使 DCLR 中形成大量的氢键, 其在热解制备型焦的过程中会起到供氢的作用^[9], 从而稳定了煤自由基^[10], 形成挥发分, 使失重率增加, 焦收率减小, 焦油和热解气体提高。

4 结 论

1) 灰分对 DCLR 的性质及型焦的抗压强度有很大影响, 经过比较脱灰前后的 DCLR, 脱灰后 DCLR 黏结指数略有提高, 热解反应起始温度降低了 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$; 并且利用脱灰前后的 DCLR 与 SJC 制备的型焦, 其抗压强度有较大的差异, 差值最大可达 200 N , 因此有必要对 DCLR 进行脱灰处理。

2) DCLR 中含有大量的氢键, 其在热解的过程中会起到供氢的作用, 形成挥发分, 使失重率增加, 焦收率减小, 焦油和热解气体收率提高。

参考文献 (References):

- [1] 耿东森, 张荣光, 张健, 等. 酸碱脱灰法制备超低灰煤[J]. 河北煤炭, 2000, 32(2): 31-32.
Geng Dongsun, Zhang Rongguang, Zhang Jian, et al. Preparation of ultra low-ash coal by deashing with acid & alkali[J]. Hebei Coal, 2000, 32(2): 31-32.
- [2] Sheng Guanghong, Li Qin, Zhai Jianping. Self-cementitious properties of fly ashes from CFBC boilers co-firing coal and high-sulphur petroleum coke[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(3): 871-876.
- [3] 唐庆杰, 邢康, 赵娜, 等. 脱灰对生物质型煤炭化产物性能的影响[J]. 煤炭转化, 2013, 36(3): 88-89.
Tang Qingjie, Xing Kang, Zhao Na, et al. Effect of de-ashing on the performance of the carbonization for coal-biomass briquet[J]. Coal Conversion, 2013, 36(3): 88-89.
- [4] 王同华, 崔之栋, 李华, 等. 用含氟酸制取超纯煤[J]. 大连理工大学学报, 1993, 33(1): 112-116.
Wang Tonghua, Cui Zhidong, Li Hua, et al. Preparing ultra-pure coal with a fluoride acid[J]. Journal of Dalian University of Technology, 1993, 33(1): 112-116.
- [5] Yukihiro Okumura, Yuriko Sugiyama, Ken Okazaki. Evolution prediction of coal-nitrogen in high pressure pyrolysis processes[J]. Fuel, 2002, 81(5): 2317-2324.
- [6] 许慎启, 周志杰, 代正华, 等. 碱金属及灰分对煤焦碳微晶结构及气化反应特性的影响[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(1): 64-70.
Xu Shenqi, Zhou Zhijie, Dai Zhenghua, et al. Effects of alkalimetal and ash on crystallite structure of coal char during pyrolysis and on gasification reactivity[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(1): 64-70.
- [7] 周师庸. 高炉焦炭质量指标探析[J]. 炼铁, 2002, 26(1): 22-25.
Zhou Shiyong. Analysis of blast furnace coke quality index[J]. Iron-making, 2002, 26(1): 22-25.
- [8] 鲍卫仁, 常丽萍, 谢克昌. 酸洗脱灰对原煤样品性能的影响研究[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(4): 354-357.
Bao Weiren, Chang Liping, Xie Kechang. Effects of acid washing methods on the characteristics of raw coal[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2000, 31(4): 354-357.
- [9] Sharypov V I, Beregovtsova N G, Kuznetsov B N, et al. Influence of reaction parameters on brown coal-polyolefinic plastic co-pyrolysis behavior[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2007, 78(2): 257-264.
- [10] Li Baoqing, Colette Braekman-Danheux, R Cypres, et al. Catalytic hydrolysis by impregnated sulphided Mo catalyst[J]. Fuel, 1991, 70(2): 254-258.