

温升速率对混合煤样热解的影响及动力学分析

王瑞杰 宋长忠 靳振一 李 熔 李玉印 淡 鸿

(内蒙古工业大学 能源与动力工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 为了节约动力煤,降低电力成本,为锅炉燃烧提供理论指导。采用热重分析法和热差分析法对褐煤和煤矸石的混合物进行热解实验。通过改变实验条件(温升速率)可以得到不同情况下的 TG 曲线、DSC 曲线和转化率曲线。实验选用褐煤和煤矸石的质量比为 2:3,温升速率分别为 10、30、50 °C/min。10 °C/min 和 50 °C/min 的煤样总的放热面积相近,但 30 °C/min 的放热面积较小,说明 30 °C/min 的温升速率不利于放热。由动力学分析得知,由于温升速率不同,活化能、频率因子均不同,热解动力学参数均发生一定变化。

关键词: 褐煤;煤矸石;温升速率;动力学

中图分类号: TQ530.2; TD849

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2014)04-0073-04

Influence of heating rate on mixed coal sample pyrolysis and dynamic analysis

WANG Ruijie, SONG Changzhong, JIN Zhenyi, LI Rong, LI Yuyin, DAN Hong

(College of Energy and Power Engineering, Inner Mongol University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: In order to save steam coal and reduce power cost and to provide theoretical guidance for the boiler combustion, the pyrolysis test was carried out on lignite and coal gangue using thermogravimetric analysis and different thermal analysis. Get different situations of TG curves, DSC curves and conversion rates curve by changing the heating rate. The mass ratio of lignite to coal gangue is 2:3, the heating rate is 10 °C/min, 30 °C/min, 50 °C/min. The heat releasing areas of the coal sample are close when the heating rate is 10 °C/min, 50 °C/min, while the heat releasing area is small when the heating rate is 30 °C/min. The results show that 30 °C/min is not suitable for heat releasing. The dynamic analysis show that the activation energy, frequency factor, pyrolysis kinetics parameters change as the heating rate changes.

Key words: lignite; coal gangue; heating rate; dynamic

0 引 言

煤炭的国际能源战略地位日益增强,在现在以及未来很长一段时间内都会占据着非常重要的地位。中国煤炭资源分布广泛,总量丰富,储量居世界前列,且煤类齐全,是经济、社会发展的物质基础。根据国家对于火电站尽量燃用低品位煤的政策,火电厂往往需要燃用混煤,这就需要一种混合煤的技术—配煤技术^[1]。配煤技术就是将同种杂质含量相差悬殊的两种煤按一定比例混合,得到各种杂质含量都能满足燃烧和环保要求的混合煤,然后用于直接燃烧。本文主要是利用了褐煤与煤矸石成分相

差较大,将其进行掺烧,可以平衡资源利用不合理,减少资源浪费,防止污染,也可以为锅炉燃烧提供理论依据。

1 实验样品及基本性质

褐煤是一种煤化程度最低的煤种^[2],是介于泥炭与沥青煤之间的棕黑色、无光泽的低阶煤。褐煤水分大,氧含量高,挥发分高,含碳量低,在 66%~77%,易风化碎裂,易氧化自燃且燃烧时冒黑烟。褐煤的燃点比较低,在 270 °C 左右^[3]。煤矸石是选煤时淘洗出的工业固体废弃物^[4],在中国占废物排放量的比例最高。煤炭中包括其他杂质的可用煤约占

收稿日期: 2014-04-11; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.04.022

作者简介: 王瑞杰(1989—),女,内蒙古赤峰人,在读硕士,研究方向为低热值燃料热解和燃烧。E-mail: 474278668@qq.com

引用格式: 王瑞杰,宋长忠,靳振一,等.温升速率对混合煤样热解的影响及动力学分析[J].洁净煤技术,2014,20(4):73-76.

WANG Ruijie, SONG Changzhong, JIN Zhenyi, et al. Influence of heating rate on mixed coal sample pyrolysis and dynamic analysis[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 73-76.

85% ,其余都为煤矸石^[5]。试样的工业分析见表1。

表1 试样的工业分析 %

样品	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	A_d	V_d	FC_d	V_{daf}
胜利褐煤	2.33	22.67	36.18	38.82	23.21	37.04	39.75	48.24
煤矸石	1.03	58.86	17.65	22.46	59.45	17.83	22.69	44.00

由表1可知,胜利褐煤的挥发分比较高,比煤矸石约高出19%,其干燥无灰基的含量已经接近50%。褐煤的灰分较少,比煤矸石低36.19%。褐煤固定碳比煤矸石高,高出16.36%。挥发分和固定碳较高的煤样在热解和燃烧时提供的热量更高,灰分则是有害组分^[6]。总体而言,褐煤的煤质和价值优于煤矸石。

2 实验设备和条件

实验采用STA 409 PC Luxx 型号差热-热重同步热分析仪进行热分析,分析仪能够在同一次测量中利用同一样品同步得到TG、DSC数据信息。本次热解实验采用高纯N₂作为试验气氛^[7],流量为1.5 mL/min,压力为0.055 MPa,先用N₂吹扫实验区域,然后再放入试样,在坩埚底部将试样均匀平铺一层,试样为干燥基,将褐煤和煤矸石按0.178 mm 掺混(混合质量比为2:3)后进行实验。

3 实验结果及分析

3.1 不同温升速率的TG曲线分析

不同温升速率的热重曲线如图1所示。随着温升速率的提升,煤样的失重率也依次提升,温升速率越高,失重率也有所增大^[8]。温升速率升高后,热重曲线的起始温度和终止温度升高,而曲线的高峰点增高,其对应峰温 T_{max} 也升高。反应的峰值是50 °C/min 最靠前,其次是30 °C/min,10 °C/min 最靠后。温升速率的提升,导致煤样颗粒传热效率的降低,热量不能及时从煤样的外部传入颗粒中心,即热

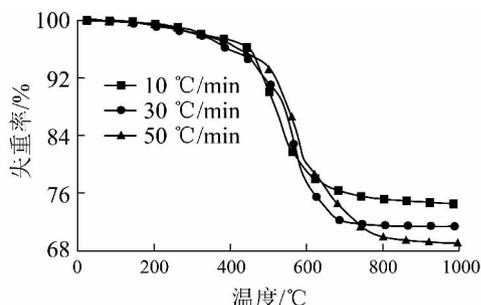


图1 不同温升速率的热重曲线

滞后使得煤样中心的温度不如外部高,抑制了内部挥发分的析出,同时,外部挥发分的析出扩散也受到影响,导致 T_{max} 升高。随着温升速率的提升,热解要求更高的温度,否则会影响到反应终止的质量,即在更快的温升速率下,对应的热解温度也越高,这样才能不影响热解效率。反之,若反应的终止温度一样,温升速率更慢的煤样挥发分析出的多,反应终止质量小,热解的效率更高。因为温升速率越慢,反应的升温时间就长,煤样能够更充分热解,尤其是混合煤样中的煤矸石需要更多的热解时间。煤样热解特征温度和质量见表2。

表2 煤样热解特征温度和质量

温升速率/(°C·min ⁻¹)	T_i /°C	T_p /°C	T_f /°C	a /%
10	260	484	674	74.19
30	314	524	709	71.00
50	397	590	849	68.98
10(纯褐煤)	240	515	790	49.86

注: T_i 为热解反应的起始温度; T_f 为反应的终止温度(终止温度后反应仍持续一段时间,但反应速率已经极大下降,几乎可认为反应终于终止温度)^[9]; T_p 为反应的高峰值温度点(实际反应的高峰时段为一段,高峰点只是反应速率最快的一个温度点)^[10]; a 为失重率

由表2可知,不同掺混比例的煤样初始热解温度、反应高峰值、反应终止温度和剩余质量都不相同,说明温升速率的提升对混合煤样的热解有影响^[11]。表2中10 °C/min 时的煤样失重率是74.19%,30 °C/min 时的失重率则达到了71.00%,50 °C/min 时的最终失重率达到了68.98%。从10 °C/min 上升到30 °C/min 时,失重率上升比较明显,说明30 °C/min 以前温升速率的提升对反应有一定的促进作用。在这个变化过程中,起始热解温度变化不大,而热解的高峰值从484 °C后移到524 °C,温升速率提高反应峰值却后移了。

在温升速率从30 °C/min 上升到50 °C/min 时,失重率变化开始变小,说明这个阶段温升速率的提升对反应失重率的影响已经减小。开始热解温度延后到了397 °C,高峰值由524 °C又移到了590 °C,失重开始温度及峰值后移是由于过快的温升速率使热解延后发生而引起的,过高的温升速率使热解开始时没有完全热解。总的来说,温升速率变化越大,热解参数的变化就越大。温升速率的提升对热解有促进作用^[12],但也有抑制作用,起始热解温度和热解高峰都延后了。

3.2 不同温升速率的 DSC 曲线分析

图 2 为同一粒度 (0.178 mm) 不同温升速率 (10、30、50 °C/min) 下褐煤与煤矸石 DSC 曲线。50 °C/min 曲线的峰值点最高, 10 °C/min 其次, 30 °C/min 最低。可见, 温升速率的提升对放热有一定的促进作用, 但并不是成正比增加。温升速率内 30 °C/min 时, 放热量反而会下降, 放热的峰值也随之下降。不同温升速率曲线的放热峰值并没有左移或右移, 说明温升速率的改变对放热的起始和终止温度点影响不大。10 °C/min 和 50 °C/min 的煤样总的放热面积相近, 但 30 °C/min 的放热面积较小, 说明 30 °C/min 的温升速率不利于放热。

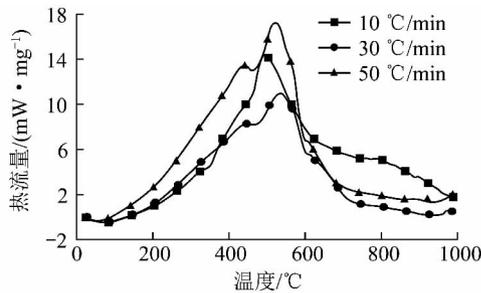


图 2 不同温升速率的 DSC 曲线
DSC 的放热区域见表 3。

表 3 DSC 的放热区域

温升速率 / (°C · min ⁻¹)	顶点温度 /°C	峰值 /°C	最高放热量 / (J · g ⁻¹)
10	499	434 ~ 774	14.24
30	536	461 ~ 727	10.83
50	531	471 ~ 706	16.83

3.3 不同温升速率的转化率分析

不同温升速率的转化率如图 3 所示, 由图 3 可

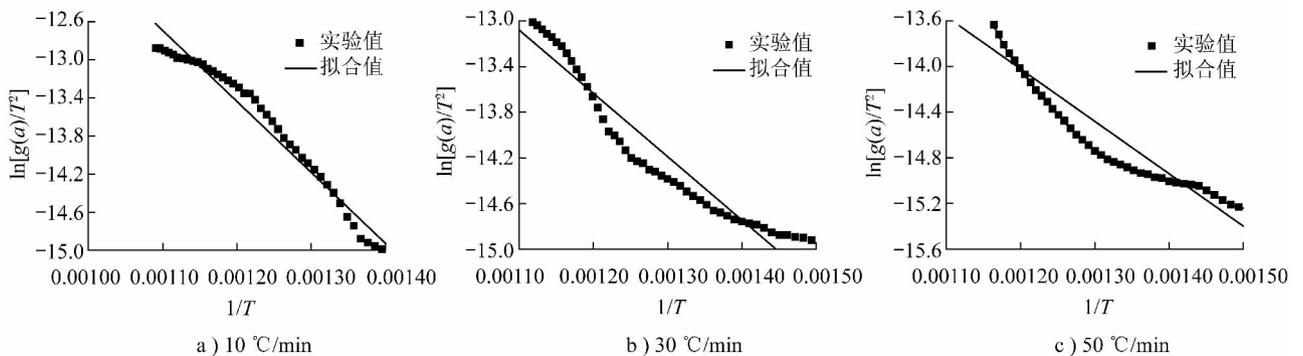


图 3 不同温升速率转化率

3.4 不同温升速率反应动力学分析

不同物质的热解反应, 对应了不同的机理, 热解反应表达式的选取则是根据反应机理来选择的, 所以表达形式也不尽相同^[13]。Coats - Redfern 先生推导出了下面的近似积分方程

$$\ln \left[\frac{g(a)}{T^2} \right] = \ln \left\{ \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right\} - \frac{E}{RT}$$

式中: a 为时间 t 时, 试样的失重率, %; T 为反应温度, K; A 为频率因子, s^{-1} ; R 为气体常数, 8.31×10^{-3} kJ/mol; β 为加热速率, °C/s; E 为活化能, kJ/mol。

绘制 $\ln [g(a)/T^2]$ 同 $1/T$ 的对应曲线求出图像的斜率以及截距, 由斜率算出活化能 E , 由截距则可以算出频率因子 A ^[14], 具体如图 4 所示。

3.3 不同温升速率的转化率分析

不同温升速率的转化率如图 3 所示, 由图 3 可

图 4 不同温升速率的拟合曲线

根据不同的动力学模型的 $g(a)$ 选取并进行拟合计算, 可以得到不同法则下不同温升速率的线性

相关系数, 以便找出其中相关性最好的拟合系数, 见表 4。

表4 参数计算结果

温升速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	活化能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	频率因子/ min^{-1}	模型
10	250~450	15.44	1.64×10^9	一级反应
	450~600	63.65	5.24×10^{10}	一级反应
	600~850	50.74	5.09×10^{10}	二级反应
30	260~460	12.03	7.61×10^{15}	一级反应
	460~610	44.57	5.39×10^{14}	一级反应
	610~820	103.75	1.43×10^9	一级反应
50	260~470	16.64	2.35×10^{14}	二级反应
	470~620	40.67	3.79×10^8	一级反应
	620~830	102.92	2.02×10^5	二级反应

对不同温升速率的掺混煤样做动力学分析,由热分析结果可以确定煤的热解反应动力学参数。对于同一种掺混比例的煤,温升速率改变后,活化能、频率因子均不同^[15],热解动力学参数均发生一定变化。较高温升速率的活化能比较低温升速率的活化能要高,如 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的煤样比 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的煤样的高温阶段以及总过程的活化能高。

4 结 语

1) 由TG曲线可知, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 温升速率的提升对反应的促进作用很明显,从 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的过程中,温升速率的提升对反应失重率的影响已经减小。总体上温升速率的改变对热解的影响比较大。

2) 由DSC曲线可知,煤样在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 温升速率下的放热量大于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的,说明 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的温升速率不利于放热。

3) 由动力学分析得知,整个反应过程中较高温

(上接第34页)

改造后选煤厂块煤产率提高1.74%,每年增加经济效益238.68万元。

参考文献:

- [1] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001.
- [2] 李立法. 济宁三号煤矿选煤厂块煤排矸系统的改造[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 14-17.
- [3] 王振生, 陈玉和. 选煤厂生产管理技术各论[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1994.
- [4] 匡亚莉. 选煤工艺设计与管理[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009.
- [5] 许高明. 重力选矿[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1994.
- [6] 刘顺, 赵承年, 路迈西. 选煤厂设计[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1990.

升速率的活化能比较低温升速率的活化能要高,特别体现在反应的高温阶段。

参考文献:

- [1] 姚强. 洁净煤技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 40-41.
- [2] 贾立杰. 中国褐煤煤业可持续发展研究[J]. 洁净煤技术, 2003, 9(4): 5-7.
- [3] 魏砾宏, 李润东, 李爱民, 等. 煤粉热解特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 9(15): 98-103.
- [4] 张世鑫, 刘冬. 煤矸石综合利用工艺探索[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 92-95.
- [5] Warne S S J. Thermal analysis and coal assessment: an overview with new development [J]. Thermochimica Acta, 1996, 34(5): 17-21.
- [6] 李建华. 煤矸石灰分与发热量的回归分析及其运用[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(2): 58-60.
- [7] 赵振新, 朱书全. 中国褐煤的综合优化利用[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 28-31.
- [8] 刘仁生, 赵兵. 高炉喷吹煤燃烧性能的实验研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2008(6): 47-50.
- [9] 王苏琛, 宋长忠. 褐煤和煤矸石混合热解研究[J]. 电站系统工程, 2012, 28(5): 11-13.
- [10] 吕太, 张翠珍, 吴超. 粒径和升温速率对煤热分解影响的研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(1): 4-7.
- [11] 曹晓哲, 赵卫东, 刘建忠, 等. 煤泥水煤浆燃烧特性的热重研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(10): 1394-1399.
- [12] 张翠珍, 衣晓青. 煤热解特性及热解反应动力学研究[J]. 热力发电, 2006, 35(4): 17-20.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 62-63.
- [14] 胡昕, 王智化. 褐煤裂解、燃烧、气化过程的反应动力学分析[J]. 热力发电, 2013, 42(2): 16-20.
- [15] 臧丹丹, 陈良勇, 任强强. 生物质热解与燃烧特性试验研究[J]. 锅炉技术, 2008, 39(3): 77-80.

- [7] 齐殿有. 矿山机械安装工艺[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1999.
- [8] 杨立忠. 选煤机械[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2006.
- [9] 何茂林. 城郊选煤厂煤泥水处理系统改造实践[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 27-30.
- [10] 王振生, 李寻. 选煤厂生产技术管理[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1993.
- [11] 钟蕴英, 关梦媛, 崔开仁, 等. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995.
- [12] 刘艳萍. 赵各庄矿选煤厂技术改造实践[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 16-18.
- [13] 俞珠峰. 洁净煤技术发展及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] 朱之培, 高晋生. 煤化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [15] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.