

内蒙古褐煤热解半焦燃烧特性研究

张庆伟^{1 2 3}, 申宝宏², 曲思建², 解强¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013;
3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:为实现内蒙古乌拉盖褐煤的高效利用,以粒度小于 6 mm 乌拉盖褐煤为原料,用马弗炉模拟工业炭化炉热解条件,制取了乌拉盖褐煤中低温热解半焦,测定了热解半焦的工业分析、发热量、哈氏可磨性指数,分析了半焦的燃烧动力学,研究了热解条件与半焦燃烧特性之间的关系。结果表明:热解终温对乌拉盖褐煤热解半焦燃烧特性影响最大,升温速率和保温时间对半焦燃烧特性影响不显著。乌拉盖褐煤热解半焦反应活化能随热解终温、保温时间的升高而增加,燃烧特性指数随热解终温、保温时间的升高而降低。热解终温为 600 °C 时产生的半焦具有最高发热量 24.50 MJ/kg,比原煤提高 77%;燃烧特性指数最高为 $1.4 \times 10^{-7} \%^2 / (\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$,适宜燃料比为 7~9,是很好的燃料。

关键词:褐煤;热解;半焦;燃烧特性;活化能

中图分类号:TD849;TQ523

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2014)06-0046-06

Combustion characteristics of Inner Mongolia lignite semi-coke

ZHANG Qingwei^{1 2 3}, SHEN Baohong², QU Sijian², XIE Qiang¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: In order to use Wulagai lignite (Inner Mongolia) efficiently, taking -6 mm Wulagai lignite as raw material, the test prepared the Wulagai lignite semi-coke in muffle which was used to simulate the industrial carbonization furnace. Then the proximate analysis, calorific value, grindability index, combustion dynamics of semi-coke, relationship between pyrolysis condition and semi-coke combustion characteristics were researched. The results showed that the final temperature of pyrolysis was the main influencing factor, the influence of heating rate and holding time were not significant. The reaction activity of semi-coke improved with the rise of final temperature and heat preservation time, while the influence on combustion characteristics index was opposite. The semi-coke which was obtained at 600 °C pyrolysis had superior calorific value of 24.50 MJ/kg which was 77% higher than that of raw coal. The combustion characteristics index were $1.4 \times 10^{-7} \%^2 / (\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$, the suitable fuel ratio R ranged from 7 to 9, which was a fine fuel.

Key words: lignite; pyrolysis; semi-coke; combustion characteristic; activation energy

0 引 言

内蒙古乌拉盖褐煤具有水分高、发热量低等特点,影响其作为燃料的应用^[1-2]。乌拉盖地处中国与蒙古国交界的偏远地区,乌拉盖褐煤经过长途运输至沿海地区,其过高的运费与本身经济价值不成

比例,为提高经济效益必须将煤炭就地转化^[3-4]。褐煤传统的利用方法有燃烧、炼焦、液化、气化等^[5]。基于乌拉盖褐煤的储藏和利用状况,“中低温热解—热解产物深度加工”的新技术路线是褐煤高效、低污染利用的重要途径。煤的热解按照热解温度不同可分为低温热解(<600 °C)、中温热解(600

收稿日期:2014-09-02;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.011

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2013AA051101)

作者简介:张庆伟(1981—),男,山东泰安人,中国矿业大学(北京)与煤炭科学研究总院联合培养博士研究生,从事煤气化与气化炉开发的研究工作。E-mail:zqwxt@qq.com

引用格式:张庆伟,申宝宏,曲思建,等.内蒙古褐煤热解半焦燃烧特性研究[J].洁净煤技术,2014,20(6):46-51.

ZHANG Qingwei, SHEN Baohong, QU Sijian, et al. Combustion characteristics of Inner Mongolia lignite semi-coke [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 46-51.

~800 °C) 和高温热解 (>900 °C) ,其中低温和中温热解是以获取煤焦油和半焦为主要目的 ,并副产煤气的工艺过程 ,而高温热解主要是为了得到冶金焦^[6]。煤焦油是低温煤热解技术的主要产物 ,是重要的化工原料^[7] ,褐煤半焦是热解的主要产物 ,产率一般在 60% 以上。褐煤半焦可远距离运输 ,与运输褐煤比较 ,可以节省运力 25% 左右^[8-9]。现今褐煤中低温半焦的主要作为燃料使用^[10] ,因此研究乌拉盖半焦的燃料特性对乌拉盖褐煤的利用至关重要。Tsai 等^[11]通过热重实验提出了燃烧反应性的定义 ,Zhang D K 等^[12]通过 DTG 实验研究了半焦的燃烧反应性。李永镇等^[13]研究表明半焦的可磨性

直接影响球磨机的生产效率 ,罗春梅^[14]指出半焦可磨性直接影响半焦作为燃料利用的经济性。笔者以内蒙古乌拉盖褐煤为原料 ,用马弗炉模拟工业炭化炉热解条件 ,制取了乌拉盖褐煤中低温热解半焦 ,测定了热解半焦的工业分析、发热量、哈氏可磨性指数 ,分析了半焦的燃烧动力学 ,研究了热解条件与半焦燃烧特性之间的关系。

1 实验条件

1.1 实验原料

乌拉盖褐煤工业分析和元素分析见表 1 ,灰熔融性及灰成分分析见表 2。

表 1 乌拉盖褐煤工业分析和元素分析

%

工业分析				元素分析					
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	$w(N_{daf})$	$w(C_{daf})$	$w(S_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(O_{daf})$	
5.31	18.27	40.16	59.84	1.07	75.5	0.52	4.94	17.96	

表 2 乌拉盖褐煤灰熔融性及灰成分分析

灰熔融性/°C				煤灰成分质量分数/%					
DT	ST	HT	FT	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	已检出总量
1110	1130	1190	1230	55.04	4.11	13.49	16.7	3.5	92.82

由表 1 可知 ,乌拉盖褐煤为侏罗纪软褐煤 ,硫分低 ,但灰分和水份较高 ,降低了其应用指标 ;发热量低 (13.84 MJ/kg) ,使乌拉盖褐煤成为一种难以直接利用或利用价值不大的煤种。

由表 2 可知 ,SiO₂ 主要起助熔作用 ,其质量分数为 55.04%。Al₂O₃ 含量低 ,低于 15% ,文献 [15] 指出 ,煤灰中 Al₂O₃ 质量分数超过 15% 时 ,煤灰熔融性会随着 Al₂O₃ 含量的增加有规律升高。CaO 含量低于 30% ,易与其他矿物形成钙长石等矿物质 ,发生低温共融现象 ,使煤灰熔融性下降。灰成分决定了乌拉盖褐煤具有低灰熔融性 ,适于循环流化床锅炉等燃烧设备使用。

1.2 实验仪器

德国 Nabertherm 程控箱式马弗炉具有以下特点 :双层炉壳结构稳定 ,炉外表温度低 ;炉门上开设可调节的空气进气口 ;炉壳采用优质不锈钢材料 ;炉后墙开设空气排气口 ;真空纤维保温模块坚固且耐腐蚀 ;陶瓷加热板内嵌加热丝 ,方便更换 ;标准配置数字式 PID (Proportion Integration Differentiation) 控制器 P330 有 9 个程序 ,每个程序可设定多个升温段和保温段。

1.3 乌拉盖褐煤半焦的制备

在实验室中使用马弗炉模拟工业上的直立式炭化炉 ,通过设定马弗炉的程序升温实现热解终温、升温速率和保温时间的调整。实验开始前用 N₂ 吹扫炉膛 ,赶走 O₂ ,关闭马弗炉的通气阀门和抽气风机 ,保持马弗炉炉内的无氧环境。在不同条件下制备的褐煤半焦分别命名为 WSC-01、WSC-02、WSC-03、WSC-04、WSC-05、WSC-06、WSC-07、WSC-08、WSC-09、WSC-10、WSC-11 ,具体见表 3。

1.4 乌拉盖褐煤半焦用作燃料的特性研究

对制得的乌拉盖褐煤半焦进行工业分析、发热量、哈氏可磨性指数的测定 ,并计算其燃料比。热重实验采用德国 NETZSCH 公司 STA409C 型 DTA/DSC-TG 同步综合热分析仪 ,实验条件为 :研磨半焦粒径均小于 0.075 mm ,称取煤样 15 mg ,在模拟空气下进行 ,气体流量为 100 mL/min (N₂、O₂ 流量比为 4:1) ;工作温度从室温升温至 1000 °C ,升温速率为 15 °C/min。采用燃烧特性指数^[16] 分析半焦燃烧特性 ,计算方法如下

$$S = \left(\frac{dw}{dt} \right)_{\max} \times \left(\frac{dw}{dt} \right)_{\text{mean}} / (T_i^2 \times T_h)$$

表 3 褐煤半焦的制备条件

样品	热解终温/℃	升温速率/(℃·min ⁻¹)	保温时间/min
WSC-01	400	3	60
WSC-02	450	3	60
WSC-03	500	3	60
WSC-04	550	3	60
WSC-05	600	3	60
WSC-06	650	3	60
WSC-07	700	3	60
WSC-08	600	3	30
WSC-09	600	3	180
WSC-10	600	1	60
WSC-11	600	12	60

其中, S 为燃烧特性指数, $\%^2 / (\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$; $(dw/dt)_{\max}$ 为最大燃烧速度, $\% / \text{min}$; $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速度, $\% / \text{min}$; T_i 为着火温度, $^{\circ}\text{C}$; T_h 为燃烬温度, $^{\circ}\text{C}$ 。燃烧特性指数是 S 表示半焦着火和燃烬的综合特性指标。 S 值越大, 表明半焦越容易着火,

燃烬越快, 燃烧特性越好。

2 结果与分析

2.1 半焦特性分析

2.1.1 工业分析

热解条件对乌拉盖褐煤半焦工业分析的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 随着热解终温的升高, 半焦水分、挥发分逐渐降低, 灰分、固定碳逐渐升高。随着升温速率的升高, 半焦水分、挥发分升高, 灰分、固定碳先升高后降低。随着保温时间的增长, 半焦水分升高, 但幅度不大; 挥发分先降低后升高; 灰分、固定碳先升高后降低, 总体变化幅度不大。

煤的燃料比是指煤的固定碳与挥发分之比, 是煤作为燃料使用的参考指标之一。燃料比是表征煤化程度的指标, 即煤的燃料比随煤化程度的增加而增大。通过计算乌拉盖褐煤半焦工业分析得到热解条件对褐煤半焦燃料比的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着热解终温的提高、升温速率的降低、保温时间的升高, 乌拉盖褐煤半焦燃料比逐渐增加, 适宜燃料比为 7~9。

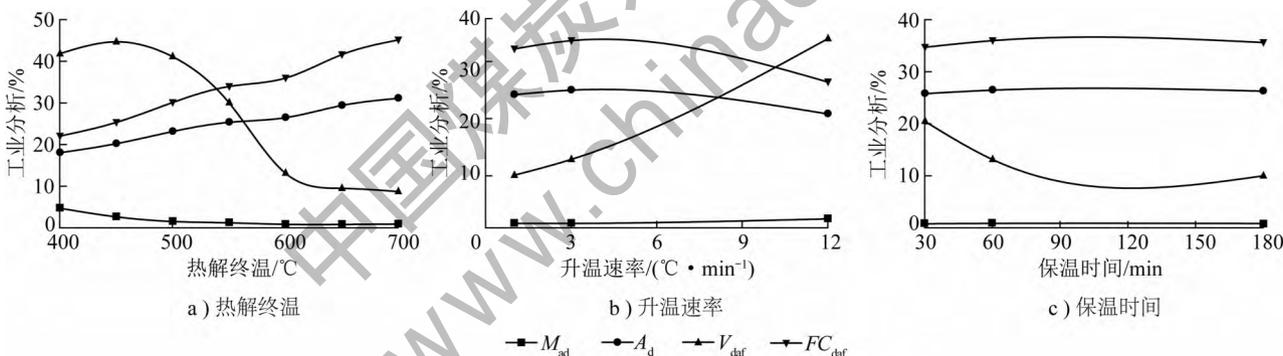


图 1 热解条件对乌拉盖褐煤半焦工业分析指标的影响

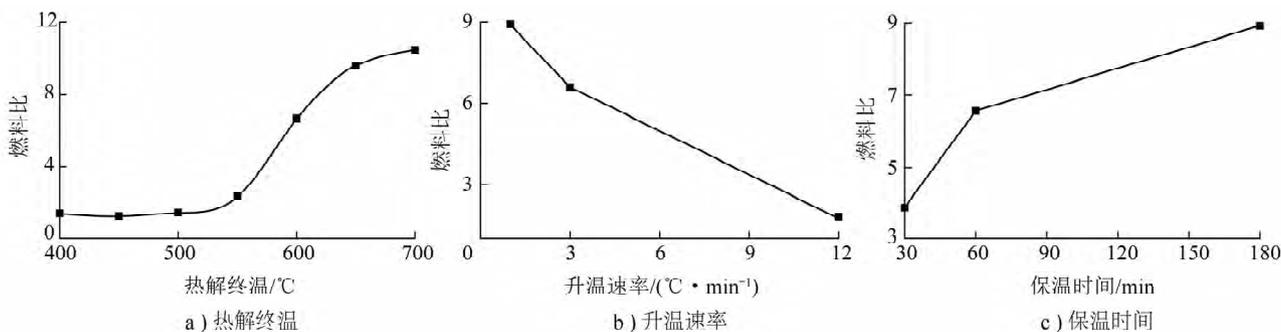


图 2 热解条件对乌拉盖褐煤半焦燃料比的影响

2.1.2 发热量

热解条件对乌拉盖褐煤半焦发热量的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 与原煤相比, 不同热解终温、

升温速率、保温时间下制得半焦的发热量均有较大程度提高。随着热解终温的升高, 半焦发热量先升高后降低, 600 °C 到达最大。热解终温大于 600 °C

时,灰分在半焦中的比例升高,导致发热量降低,因此热解终温控制在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右较为合适,此时发热量最高为 24.50 MJ/kg ,比原煤发热量提高 77% 。

随着升温速率的升高,发热量逐渐降低。要想获得较高发热量半焦,需选取较小升温速率,但升温速率过低,会影响单位时间内半焦产量,实际应用中

需根据具体发热量要求及半焦产量确定升温速率。

随着保温时间的增加,发热量稍有增加。要想获得较高发热量的半焦,需延长保温时间,但保温时间过长,会严重影响单位时间内半焦产量。由于保温时间对半焦发热量影响不大,故考虑 60 min 比较适宜。

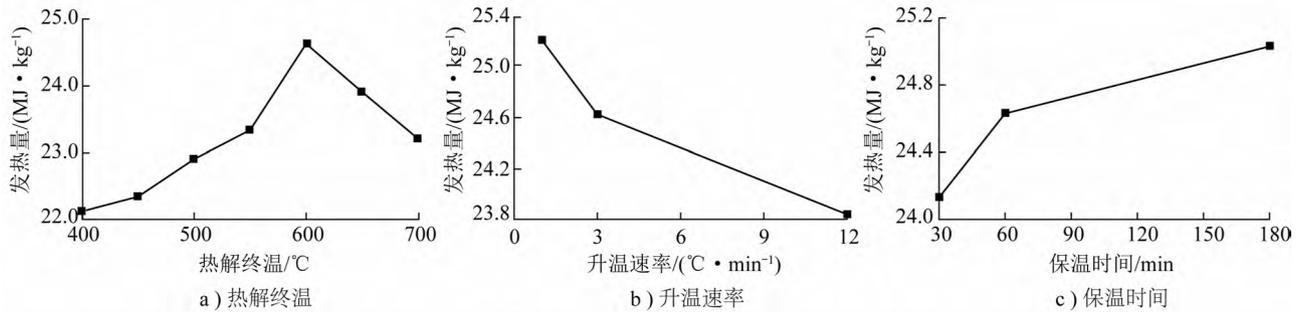


图3 热解条件对乌拉盖褐煤半焦发热量的影响

2.1.3 哈氏可磨性指数

哈氏可磨性指数表征不同煤样破碎成粉的相对难易程度。乌拉盖褐煤半焦的哈氏可磨性指数为 $44 \sim 54$,属较难磨。热解条件不同时哈氏可磨性指数差别不大,没有明显规律性。

2.2 半焦燃烧动力学分析

2.2.1 热重实验

不同热解终温半焦的热重分析如图4所示。由图4可知,随着热解终温的升高,燃点、最大燃烧速率峰值温度、燃点均呈增加趋势。由半焦工业分

析可知,特征温度与挥发分呈负相关性,即特征温度随着挥发分的降低而减少。说明热解半焦的挥发分是影响其特征温度的重要因素之一。随着热解终温的升高,半焦中挥发分逐渐减少,挥发分的减少使得挥发分燃烧的能量较少,需要较高的温度才能达到半焦燃点,导致半焦着火延迟性增加,特征温度呈增加趋势。

不同升温速率半焦的热重分析如图5所示。由图5可知,随着升温速率的增加,燃点和最大燃烧速率峰值温度呈直线下降,而燃点呈现先减后增的

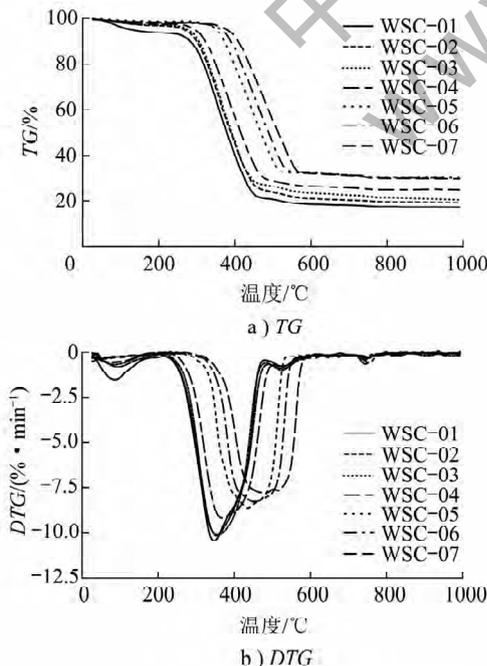


图4 不同热解终温乌拉盖褐煤半焦的热重分析

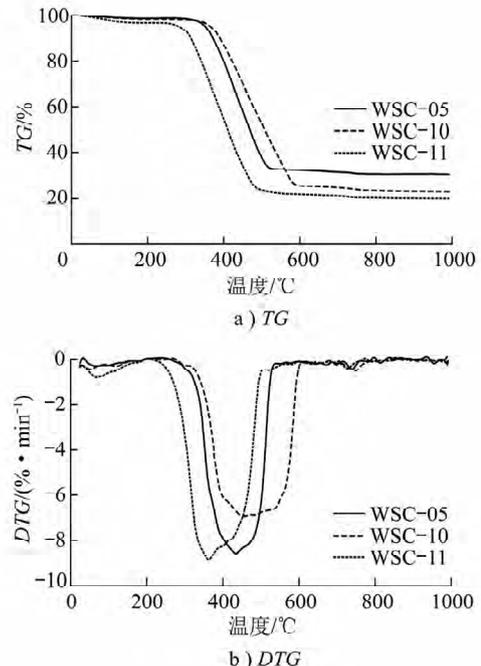


图5 不同升温速率乌拉盖褐煤半焦的热重分析

趋势。随着升温速率的增加,挥发分降低程度变小,使得燃点降低,半焦燃烧时间变长,最大燃烧速率温度下降。但三者随升温速率的变化十分缓慢,说明升温速率对半焦燃烧特性影响不显著。

不同保温时间半焦的热重分析如图 6 所示。由图 6 可知,随着保温时间的增加,挥发分降低更加明显,其热解半焦的特征温度呈增加趋势,其中保温时间为 30~60 min 时,增加明显,之后增加缓慢。总体而言保温时间对半焦燃烧特性影响不显著。

2.2.2 燃烧特性指数

热解条件对乌拉盖褐煤半焦燃烧特性指数的影响如图 7 所示。

由图 7 可知,褐煤热解半焦燃烧特性指数较高,说明实验褐煤是一种很好的燃料。随着热解终温的升高、升温速率的降低、保温时间的增加,半焦挥发分降低,灰分升高,半焦燃烧特性指数逐渐下降,半焦燃烧特性也在下降。燃烧特性指数最高达 $1.4 \times 10^{-7} \%^2 / (\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$ 。

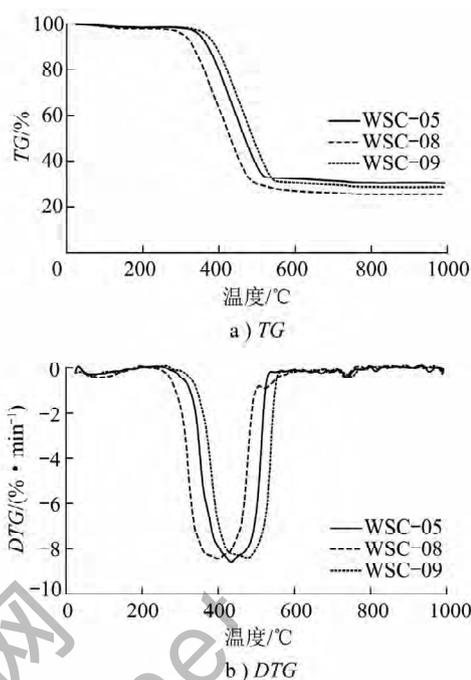


图 6 不同保温时间乌拉盖褐煤半焦的热重分析

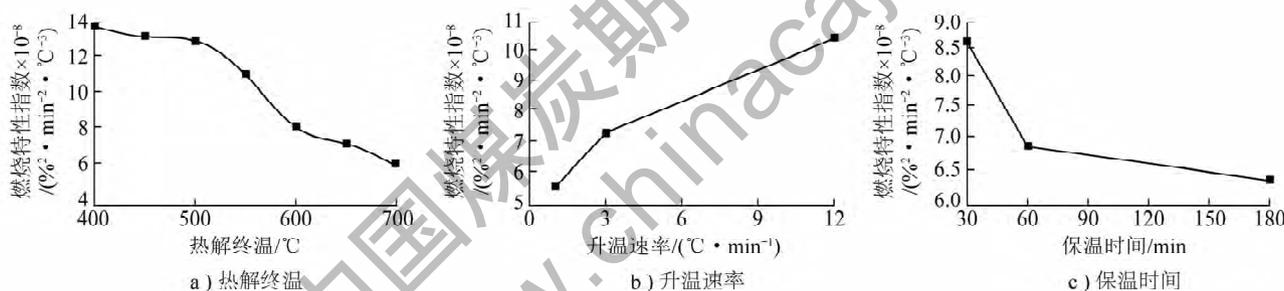


图 7 热解条件对乌拉盖褐煤半焦燃烧特性指数的影响

2.2.3 活化能

将半焦燃烧反应近似看成一级动力学反应,利用 Coats - Redfern 积分法^[17]对活化能进行计算

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{hE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

式中 α 为燃烧质量分数,%; T 为反应温度, K; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为燃烧速率, %/s; h 为升温速率, K/min; E 为活化能, kJ/mol。

热解条件对乌拉盖褐煤半焦活化能的影响如图 8 所示。

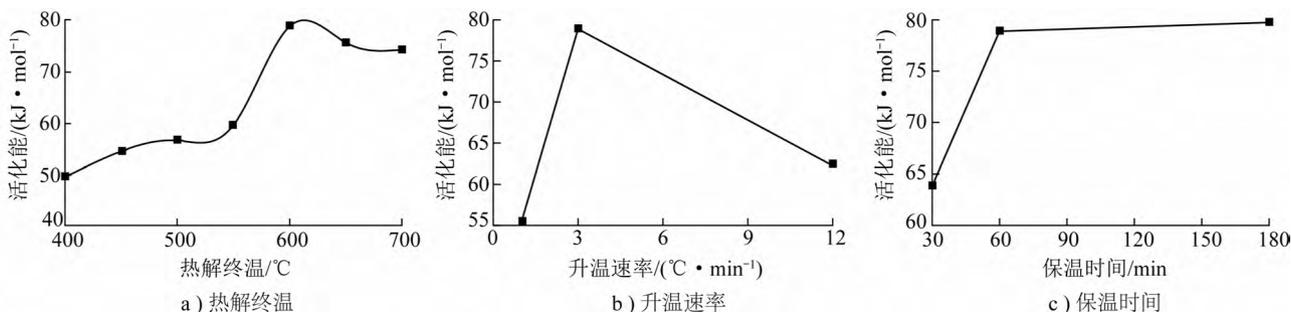


图 8 热解条件对乌拉盖褐煤半焦活化能的影响

由图 8a 可知,随着热解终温的升高,半焦燃烧过程中的活化能逐渐增加,温度升至 650 和 700 °C

时活化能略有降低,但依然很高。随着热解终温的升高,煤化程度提高,挥发分降低,褐煤半焦燃烧因

难,活化能变大,当热解终温达到 600 °C 后,加热终温升高,活化能降低,这主要是由于乌拉盖褐煤热解温度达到 600 °C 后,煤中大分子结构解聚并在热解过程中产生龟裂,使得半焦的反应性更好,活化能降低。由图 8b 可知,反应升温速率本身对热解过程没有太大影响,但由于固定了保温时间,所以较低升温速率使得整个反应的停留时间更长,挥发分更低,其反应活化能提高,这使得升温速率为 3 °C/min 时活化能高于升温速率 12 °C/min 的活化能。但当升温速率为 1 °C/min 时二次脱气的时间足够长,褐煤内部及表面发生了足够多的龟裂等变化,致使其反应活化能降低。由图 8c 可知,随着保温时间的增加,挥发分降低,导致半焦燃烧过程中的活化能随之增加。保温时间越短,半焦的燃烧反应越容易进行,燃烧越剧烈。

3 结 论

以粒度小于 6 mm 的乌拉盖褐煤为原料,用马弗炉模拟工业炭化炉热解条件,制取了乌拉盖褐煤中低温热解半焦。乌拉盖褐煤热解半焦反应活化能随热解终温、保温时间的升高而增加,燃烧特性指数随热解终温、保温时间的升高而降低。热解终温对乌拉盖褐煤热解半焦燃烧特性影响最大,适宜热解终温为 600 °C,此时褐煤发热量最高为 24.50 MJ/kg。适宜燃料比为 7~9,燃烧特性指数最高为 $1.4 \times 10^{-7} \%^2 / (\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$ 。

参考文献:

[1] 中国能源年鉴编辑委员会. 2005 中国能源年鉴[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 47-49.

[2] 戴彦德. 我国可持续发展中的能源问题[J]. 节能, 2003(2): 3-5.

[3] 董洪峰, 云增杰, 曹勇飞. 我国褐煤的综合利用途径及前景展望[J]. 煤炭技术, 2008, 27(9): 122-124.

[4] 吴景龙. 内蒙古煤炭资源开发利用现状及对策研究[J]. 煤炭工程, 2008, 40(2): 101-102.

[5] 初 茉, 李华民. 褐煤的加工与利用技术[J]. 煤炭工程, 2005, 37(2): 47-49.

[6] 张双全. 煤化学[M]. 2 版. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009: 246-247.

[7] 苗 青, 郑化安, 张生军, 等. 低温煤热解焦油产率和品质影响因素研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 77-82, 86.

[8] Fang M X, Cen J M, Wang Q H. Study on coal combustion and pyrolysis gas tar and steam polygeneration system[C]//Proceedings of the 6th international symposium on coal combustion. Hangzhou: Hangzhou University of Science and Technology Press, 2007: 623

-627.

[9] Makarytchev S V. Environmental impact analysis of ACFB - based gas and power cogeneration[J]. Energy, 1998, 23(9): 711-717.

[10] 陈嘉铨. 褐煤及其燃烧技术简论[J]. 云南电力技术, 1997, 25(2): 37-41.

[11] Tsai C Y, Scaroni A W. Reactivity of bituminous coal chars during the initial stage of pulverized coal combustion[J]. Fuel, 1987, 66(10): 1400-1406.

[12] Zhang D K, Wall T F, Tate A G. The reactivity of pulverized coal char particles: experiments using ignition, burnout and DTG techniques and partly burnt chars[J]. Fuel, 1992, 71(11): 1247-1253.

[13] 李永镇, 李肇毅, 阎拉劳, 等. 半焦的爆炸性、可磨性的试验室研究[J]. 炼铁, 1985(2): 21-26.

[14] 罗春梅. 球磨机节能降耗新途径机理及应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009: 3-6.

[15] 贾明生, 张乾熙. 影响煤灰熔融性温度的控制因素[J]. 煤化工, 2007(3): 1-5.

[16] 陈建原, 孙学信. 煤的挥发分释放特性指数及燃烧特性指数的确定[J]. 动力工程, 1987(5): 13-18.

[17] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 等. DAEM 和 Coats - Redfern 积分法研究煤半焦燃烧动力学的比较[J]. 化学学报, 2003, 54(11): 1598-1602.

(上接第 103 页)

[25] 陈德仁, 秦志宏, 陈 娟, 等. 煤结构模型研究及展望[J]. 煤化工, 2011(4): 28-31.

[26] 葛岭梅, 王晓华, 夏美丽, 等. 贵州煤萃取物的族组成与萃取动力学特征探讨[J]. 湖南科技大学学报: 自然科学版, 2006, 21(1): 77-81.

[27] 郭艳玲, 胡俊鸽, 周文涛, 等. 日本神户制钢的褐煤提质技术[J]. 煤化工, 2011(4): 5-8.

[28] 卢田隆一. 劣质煤利用煤高温溶剂萃取物炼焦[J]. 燃料与化工, 2008, 39(6): 54-59.

[29] HAO Li - fang, FENG Ping, SONG Wen - li, et al. Modification performance of Hypercoal as an additive on co - carbonization of coal[J]. Journal Fuel Chemical Technology, 2012, 40(9): 1025-1031.

[30] Kim J, Choi H, Lim J, et al. Hydrogen production via steam gasification of ash free coals[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 6014-6020.

[31] 石智杰, 张胜振, 邢凌燕, 等. 低阶煤在煤液化衍生油中的热萃取性能[J]. 煤炭转化, 2009, 32(1): 34-38.

[32] Jong - Pil Kim, Ho - Kyung Choi, Young - June Chang, et al. Feasibility of using ash - free coal in a solid - oxide - electrolyte direct carbon fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(15): 11401-11408.

[33] Maki Hamaguchi, INoriyuki Okuyama, Nobuyuki Komatsu. Pre-baked anode from coal - utilization of coal extract as a coke - feedstock[J]. Light Metals, 2010: 923-927.