

褐煤热压脱水实验研究

郑 星 欧阳聪聪 叶子铭 曾 鸣

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

摘 要: 为提高褐煤脱水率,以锡林郭勒褐煤为研究对象,采用高温反应釜进行了褐煤热压脱水实验,考察了温度、压力和保压时间对褐煤脱水率的影响,并利用静态氮吸附仪对热压脱水前后煤样的孔隙结构进行测定。结果表明:温度 250 °C、压力 3 MPa、保压 60 min 时褐煤脱水率最大可达到 93.67%。在热力协同作用下,加压可使褐煤实现“攥拳式”脱水,压缩褐煤碳骨架的同时,挤出内水,改变褐煤孔隙结构及分布。热压脱水后,褐煤比表面积、总孔体积、平均孔径分别降低了 0.70192 m²/g、0.00405 cm³/g 和 1.38593 nm,煤样孔径分布明显改变,微孔比例增加 5.57%,中孔比例增加 4.97%,大孔比例减小 10.54%。实验证明以气体加压方式进行褐煤热压脱水可行。

关键词: 褐煤;热压脱水;脱水率;温度;压力;保压时间

中图分类号:TD849;TQ53 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2014)06-0052-04

Experimental study of hot - pressing dehydration of lignite

ZHENG Xing, OUYANG Congcong, YE Ziming, ZENG Ming

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve the dehydration rate of lignite, taking Xilingol lignite as research object, lignite hot - pressing dehydration experiments were carried out under different conditions using high temperature reactor. The paper studied the effects of temperature, pressure and pressure preservation time on the lignite dehydration rate. Nitrogen adsorption static tester was used to analyze pore structure of coal samples before and after the test. The results indicated that when the temperature was 250 °C, the pressure was 3 MPa and pressure preservation time was 60 minutes, the dehydration rate could reach to 93.67%. With the interaction of pressure and thermal, the increasing pressure compressed the carbon skeleton of lignite, squeezed the inherent moisture, changed the pore structure and distribution. After dehydration, the specific surface area of lignite, total pore volume and average aperture decreased by 0.70192 m²/g, 0.00405 cm³/g, 1.38593 nm, the distribution of aperture was changed significantly, the addition of micropore and mesoporous were 5.57% and 4.97%, the decrement of macropore was 10.54%. The test showed that the hot - pressing was suitable for lignite dehydration.

Key words: lignite; hot - pressing dehydration; dehydration rate; temperature; pressure; pressure preservation time

0 引 言

中国是一个富煤、贫油、少气的国家,煤炭占中国一次能源消费总量的 65% 以上。据国家能源部门预计 2015 年中国煤炭产量将达到 39 亿 t^[1]。到 2050 年,煤炭在中国一次能源结构中的比例仍将占到 50% 左右^[2]。随着中国高阶煤资源的开采利用,高阶煤已无法满足中国经济发展的能源需求,褐煤必将成为中国发展的新能源动力。但褐煤存在水分

高、灰分高、挥发分高、变质程度低、碳含量低、单位热值低、易风化和自燃、反应活性较强等特点,其高水分严重阻碍褐煤的工业化应用。因此,褐煤高效脱水必然成为研究重点。依据褐煤水分脱除的状态,可将现有褐煤脱水技术分为非蒸发脱水和蒸发脱水 2 种。蒸发脱水工艺比较成熟,但干燥过程中褐煤水分的汽化需吸收大量热,得到相同产出时消耗的能量更多,如果干燥介质选择烟道气,干燥过程还可能出现局部过热、自燃,产品存在扬尘、燃烧爆

收稿日期:2014-06-30;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.012

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2012CB214900)

作者简介:郑 星(1987—),男,山东日照人,硕士研究生,从事洁净煤技术研究工作。E-mail:zhengxingcumt@163.com

引用格式:郑 星,欧阳聪聪,叶子铭,等.褐煤热压脱水实验研究[J].洁净煤技术,2014,20(6):52-55.

ZHENG Xing, OUYANG Congcong, YE Ziming, et al. Experimental study of hot - pressing dehydration of lignite [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 52 - 55.

炸、吸湿返潮等问题。鉴于此,国内外学者将褐煤脱水研究工作转向非蒸发脱水技术。Allardice 等^[3-5]最早进行非蒸发脱水研究,提出褐煤液态脱水工艺。Evans^[6]采用蒸汽蒸煮方法脱除褐煤中水分。Rozgonyi 等^[7]在高压釜中通入约 4 MPa 饱和蒸汽处理粒度较细的高水分褐煤,降低了褐煤水分。Strauss^[8-9]最早提出褐煤热压脱水(MTE)工艺。MTE 工艺使褐煤发生与热力脱水过程类似的物理和化学变化,褐煤中小分子有机官能团分解,骨架强度变软,表面疏水性增强,具有显著脱水优势^[10-11]。国内魏广学等^[12]于 20 世纪 90 年代最早开展褐煤脱水提质研究,其利用自生蒸汽和饱和蒸汽分别对高水分褐煤进行脱水,发现饱和蒸汽对褐煤脱水效果明显,褐煤热值大幅提高,复吸小,抗湿性增强。万永周^[13]、高俊荣等^[14]在褐煤热压脱水方面也取得了一定进展,基于褐煤固结脱水实验,建立了褐煤热压脱水模型;基于热压脱水实验和理论研究,总结出褐煤无黏结型煤稳定机制。传统 MTE 工艺是热力脱水和机械挤压脱水的综合运用,由于机械挤压脱水系统比较复杂,使得 MTE 工艺很难实现工业化应用。笔者采用气体加压方式代替 MTE 工艺中的机械挤压,搭建了以 GCF-1L 高温反应釜为反应器的热压脱水系统,对锡林郭勒褐煤开展系列热压脱水实验,考察不同温度、压力及保压时间对褐煤脱水率的影响,以期能在较温和的条件下实现褐煤热压脱水提质,为褐煤资源的高效利用提供有效途径。

1 实验条件

1) 煤样制备。实验煤样取自内蒙古锡林郭勒某煤矿,原煤经人工锤碎后用颚式破碎机破碎到 6 mm 以下,在空气中晾干外表水,再经堆锥四分法缩分取样,利用球磨机碎磨至 1 mm 以下,装袋密封备用。煤样制备完成后,测其全水分分为 22.12%,工业分析见表 1。

表 1 锡林郭勒褐煤工业分析 %

M_{ad}	V_d	A_d	FC_d
9.04	36.09	18.91	45.00

2) 实验装置。实验采用 GCF-1L 高温反应釜,最大设计工作压力 4 MPa,最大设计工作温度 300 °C,釜体容积 1 L,最大搅拌速度 1000 r/min。反应釜由加热炉、釜体、搅拌装置、传动系统以及安全装置等组成。为保证反应釜的正常运行,设置有 GCF

型控制器。选用 AI-508 型人工智能温度控制器,采用 PID(Proportion Integration Differentiation)自整定调节功能,根据设定目标温度调整电加热器的电源电压,达到自动恒温控制的目的。实验加压采用 N_2 加压方式,高压 N_2 经减压阀减压后输入反应釜中为实验煤样加压。

3) 实验方法。打开反应釜釜盖,在室温下装入 100 g 煤样,盖上釜盖并拧紧螺栓;打开排气阀,向反应釜充入 N_2 5 min 置换出釜内空气,关闭排气阀,使反应釜保持密封状态;开始升温,当温度达到实验设定温度后,再次向反应釜充入 N_2 至设定压力并保压;当保压到规定时间后停止加热并打开排气阀缓慢卸压,同时釜内温度缓慢下降;当釜内压力降至常压后,打开反应釜盖,取出煤样盛入塑料杯中密闭冷却,冷却到室温后装入自封袋中密封保存;取样后用水分仪测其水分。煤样水分采用奥豪斯 MB23 型水分分析仪测定。水分分析仪加热温度为 105 °C,加热时间设置为自动,煤样质量为 5 g。每个煤样平行测定 2 次,取其平均值作为最终水分。实验中采用脱水率 η 作为褐煤脱水效果评价指标

$$\eta = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$

式中, W_0 为实验前煤样全水分,%; W_1 为实验后煤样全水分,%。

2 结果与讨论

不同条件下煤样热压脱水后实测水分见表 2。

表 2 煤样热压脱水后实测水分

温度/ °C	保压时 间/min	水分/%				
		1.5 MPa	2.0 MPa	2.5 MPa	3.0 MPa	3.5 MPa
100	60	14.2	13.7	13.2	12.4	11.8
150	60	11.2	10.3	9.2	8.1	7.8
200	60	8.6	7.4	5.8	4.2	3.6
250	60	3.8	3.0	2.2	1.4	1.1
150	30	11.8	11.1	10.2	9.2	8.6

2.1 温度对褐煤脱水率的影响

保压时间 60 min 时,研究温度对褐煤脱水率的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,温度对褐煤脱水率影响显著。在相同压力下,随着温度的升高,褐煤脱水率显著增加。温度增加一个等级,脱水率提高 10% 以上,最高可提高 21.7%。当温度 250 °C、实验压力 3 MPa、保压时间 60 min 时褐煤脱水率最

高可达到 93.67%。随着温度的升高,煤样水分逐渐降低,温度为 200 °C 时,脱水后煤样水分均在 10% 以内,完全满足提质褐煤不同用途对水分的要求。因此,褐煤热压脱水实验温度确定为 200 °C,在较低温度下即可实现褐煤干燥提质,易于实现工业化。

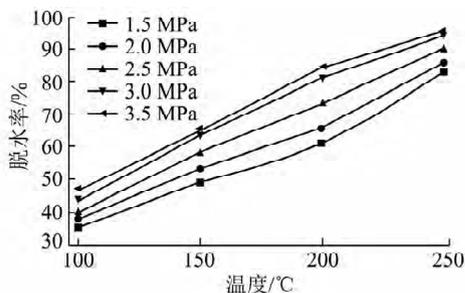


图1 温度对褐煤脱水率的影响

2.2 压力对褐煤脱水率的影响

温度 200 °C, 保压时间 60 min 时, 研究压力对褐煤脱水率的影响, 结果如图 2 所示。

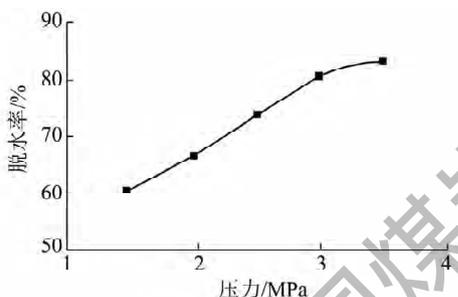


图2 压力对褐煤脱水率的影响

由图 2 可知, 压力对褐煤脱水率影响显著。随着压力的升高, 煤样脱水率增大; 压力每增加 0.5 MPa, 脱水率可提高 5% 左右, 最高可提高 7.23%。

随着压力的增大, 脱水率呈近似直线增大; 当压力大于 3 MPa 时, 脱水率增速变缓。由于温度、压力及保压时间对褐煤脱水率影响具有迭加效应, 在保证提质褐煤水分相同的前提下, 适当提高实验压力可降低加热温度或减少保压时间。由此确定 3 MPa 为最佳脱水压力。

2.3 保压时间对褐煤脱水率的影响

温度 150 °C 时, 根据表 2 实测水分, 计算得到保压时间为 30、60 min 时的褐煤脱水率, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 保压时间 60 min 的煤样脱水率明显大于保压时间 30 min 的脱水率, 说明适当延长保压时间有利于脱除褐煤水分。在实际生产过程中, 延长保压时间意味着增加物料在设备中的停留时间, 直接影响设备产能。因此, 实际生产中, 应根据温度、压力综合考虑保压时间。

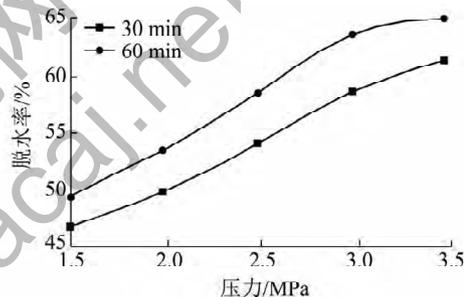


图3 保压时间对褐煤脱水率的影响

3 褐煤热压脱水机理分析

为了解热压脱水对褐煤孔隙结构及分布的影响, 使用 JW-BK122W 静态氮吸附仪测定热压脱水实验前后煤样的孔隙结构及分布, 结果见表 3。

表3 煤样孔隙结构及分布

煤样	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	微孔比例/%	中孔比例/%	大孔比例/%
1	3.63748	0.01237	10.61203	0.77	74.49	24.74
2	2.93556	0.00832	9.22610	6.34	79.46	14.20

注: 煤样 1 为原煤样, 煤样 2 为实验温度 250 °C、压力 3.5 MPa、保压 60 min 时的热压脱水煤样

由表 3 可知, 经热压脱水后, 褐煤的比表面积、总孔体积、平均孔径分别降低了 0.70192 m^2/g 、0.00405 cm^3/g 、1.38593 nm。这些孔隙结构指标的降低有利于促进褐煤脱水过程中煤水体系的分离, 提高脱水后产品的稳定性。热压脱水前后煤样孔隙分布明显改变。微孔比例增加 5.57%, 中孔比例增加 4.97%, 大孔比例减少 10.54%。说明脱水过程中大孔和中孔遭到破坏, 使之坍塌缩小, 变成了中孔和微孔。

基于以上褐煤孔隙结构变化, 可将热压脱水过程分为 3 个阶段: 首先是加热升温阶段, 由于煤粒在高温作用下发生脱羧基反应, 一些挥发分析出将颗粒中的封闭孔打开, 增加了微孔数量; 而一部分挥发性焦油被截留在小孔中, 并将其堵塞, 通过含氧官能团的分解和小孔的封闭使褐煤比表面积和总孔体积降低^[15], 减少了亲水质点的数量, 提高了煤粒表面的疏水性。同时, 在热力作用下, 褐煤中的碳骨架强度降低, 可缩性增强。其次是加压阶段, 加压阶段是

压力实现“擦拳式”脱水的过程。在气体压力作用下使褐煤的碳骨架压缩,将孔隙中的内水挤压出来,使褐煤中的大孔和中孔随之坍塌变成了中孔和微孔,从而使微孔比例显著增加,中孔比例有所增加,大孔比例显著减少,因此,脱水后煤粒的平均孔径降低。最后是卸压降温阶段,由于釜内高压迅速降低,使褐煤表面未蒸发的水分迅速蒸发成水蒸气排出,形成闪蒸脱水现象,此时褐煤孔隙中的液态水分被迅速大量排出,实现了煤水体系的彻底分离。

4 结 论

1) 以气体加压方式开展褐煤热压脱水方法可行,在褐煤热压脱水过程中温度对脱水率影响最大,压力次之,适当延长保压时间有利于褐煤水分的脱除。对于实验煤样,温度为 200 °C 时,脱水后煤样水分均在 10% 以内,完全满足提质褐煤不同用途对水分的要求。提高实验压力可降低加热温度或减少保压时间,实验最佳脱水压力为 3 MPa。

2) 在热力协同作用下,加压可以实现“擦拳式”脱水过程,使褐煤的碳骨架被压缩,将孔隙中内水挤出,从而改变了褐煤的孔隙结构及分布。

参考文献:

- [1] 吴国华. WTO 环境下中国煤炭产业的市场战略[J]. 山东交通学院学报, 2002, 10(3): 74-78.
- [2] 中国科学院能源战略研究组. 中国能源可持续发展战略专题研究[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 52-78.
- [3] Allardice D J, Evans D G. The brown-coal/water system: part 1:

the effect of temperature on the evolution of water from brown coal[J]. Fuel, 1971, 50(2): 201-210.

- [4] Allardice D J, Anderson B, Koskobenko F. Developments and opportunities in the hydrothermal dewatering of low rank coals[C]// 5th Japan/Australian joint technical meeting on coal. Adelaide: [s. n.], 1995.
- [5] Allardice D J, Celmow L M, Favas G *et al.* The characterization of different forms of water in low rank coals and some hydrothermally dried products[J]. Fuel, 2003, 82(6): 661-667.
- [6] Evans D G. Effects of colloidal structure on physical measurements on coals[J]. Fuel, 1973, 52(2): 155-156.
- [7] Tibor G, Rozgonyi, Laszlo Z, Szigeti. Upgrading of high moisture content lignite using saturated steam[J]. Fuel Processing Technology, 1985, 10(1): 1-18.
- [8] Strauss Karl. Process for reducing the water content of lignite: GER, WO9731082 [P]. 1997-08-28.
- [9] Strauss Karl. Method and device for reducing the water content of water-containing brown coal: GER, EP0784660 (B1) [P]. 1998-12-02.
- [10] Clayton S A, Scholes O N, Hoadley A F A *et al.* Dewatering of biomaterials by mechanical thermal expression[J]. Drying Technology, 2006, 24(7): 819-824.
- [11] 查伯叠斯, S 伯杰, K 斯特劳布. 机械-热脱水加工工艺[J]. 国外选矿快报, 1998(23): 4-7.
- [12] 魏广学, 徐建华, 陈伍平, 等. 褐煤脱水提质的研究[J]. 农村能源, 1994(2): 16-20.
- [13] 万永周. 褐煤热压脱水工艺及机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2012: 16-17.
- [14] 高俊荣, 陶秀祥, 侯 彤, 等. 褐煤干燥脱水技术的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 73-76.
- [15] 余学海. 神华煤水煤浆成浆特性的优化方法、模型预测及改性机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 61-63.

(上接第 70 页)

精煤的药剂成本仅为 2.4 元,提高了生产效率和产品质量,有助于提升企业的经济效益。

参考文献:

- [1] 谢广元. 选煤厂产品脱水[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004.
- [2] 邓金迪, 沈丽娟, 杨泽坤, 等. 细粒煤脱水技术与设备现状及发展方向[J]. 矿山机械, 2006, 36(4): 77-80.
- [3] 张明旭. 选煤厂煤泥水处理[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005.
- [4] 杨晶晶, 董宪姝, 姚素玲, 等. 超细粒煤过滤脱水最佳工艺条件的研究[J]. 选煤技术, 2009(4): 34-36.
- [5] 李玉霞, 任 真, 郭建国, 等. 表面活性剂对细粒煤脱水的试验研究[J]. 选煤技术, 2012(3): 16-18.
- [6] 王建国. 西曲选煤厂浮选精煤性质与过滤脱水试验研究[J]. 选煤技术, 2004(1): 25-27.

- [7] 齐善祥. 加压过滤机在刘庄选煤厂的应用[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(3): 13-16.
- [8] 鹿克强, 姬跃平, 朱昆阳, 等. 助滤剂在田庄选煤厂精煤过滤脱水中的应用[J]. 选煤技术, 2008(3): 47-48.
- [9] 吕向前, 刘炯天. 浮选精煤中水的存在形式与脱除[J]. 选煤技术, 2005(1): 47-49.
- [10] 李 满, 豫海宏, 任守政. 煤用助滤剂的研究状况及发展方向[J]. 煤炭科学技术, 2002, 30(5): 58-60.
- [11] 田小鹏, 樊民强. 聚丙烯酰胺对细粒煤泥浮选和过滤的影响[J]. 洁净煤技术, 2006, 12(1): 28-31.
- [12] 任伟鹏, 董宪姝, 魏文珑, 等. 选煤工业中常见助滤剂种类及其应用[J]. 中国煤炭, 2009, 35(4): 95-97.
- [13] 夏畅斌, 黄念东, 何绪文. 新型助滤剂对细粒和超细粒煤脱水研究[J]. 煤炭科学技术, 2000, 28(3): 46-48.
- [14] 李 满, 徐海宏. 药剂对细粒煤脱水的作用分析[J]. 选煤技术, 2003(3): 14-27.
- [15] 夏畅斌. 表面活性剂对细粒煤脱水的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2001, 29(3): 41-42.