

煤与生物质共热解的协同特性研究

高岩¹, 鲁光辉²

(1. 山西焦煤集团有限责任公司 屯兰矿选煤厂, 山西 古交 030206;

2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 通过对玉米秸秆和平顶山烟煤在不同粒度及升温速率下的热重分析, 说明平顶山烟煤和玉米秸秆最大失重率对应的峰值温度分别为 500 °C 和 350 °C 左右, 二者热解温差较大, 无法形成协同作用; 在达到相同失重量的情况下, 热解温度越高, 其升温速率也越高。在一定升温速率下, 随着粒度的变化, 玉米秸秆的热解温度变化不大, 而平顶山烟煤的变化相对较大。通过对比实验 1(将样品从常温加热至 850 °C 并保温 30 min) 和实验 2(直接放入 850 °C 高温中并保温 30 min) 的挥发分, 说明实验 2 的挥发性物质比实验 1 平均值升高约 1.75%; 随着混合物中煤质量分数的增加, 实际挥发物质比理论挥发物质总体有升高趋势, 说明生物质的存在对煤的热解有一定程度的协同作用。

关键词: 煤; 生物质; 热解; 热重分析; 挥发性物质

中图分类号: TD849; TQ530.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)03-0053-04

Collaborative characteristics of coal and biomass co-pyrolysis

GAO Yan¹, LU Guanghui²

(1. Tunlan Coal Preparation Plant, Shanxi Coking Coal Group Co., Ltd., Gujiao 030206, China;

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

Abstract: The thermal gravimetric analysis of corn stalk and Pingdingshan bituminous coal of different particle size at various heating rate show that the peak temperature corresponding to the maximum weight loss ratio of corn stalk and bituminous coal is around 350 °C and 500 °C, which vary considerably. When the weight loss is same, the higher the pyrolysis temperature, the greater the heating temperature. At certain heating temperature, with the change of particle size, the pyrolysis temperature of corn stalk vary less, while that of Pingdingshan bituminous coal is just the opposite. The procedure of NO. 1 experiment is heating samples from normal temperature to 850 °C, then keep warm for 30 minutes, the procedure of NO. 2 experiment is keeping the samples warm at 850 °C for 30 minutes. Investigate the volatile component of these two experiments. The results show that, the NO. 2 test is about 1.75 percent higher than NO. 1 test. With the increase of bituminous coal in mixture, the real volatile component is higher than theoretical value, that means the biomass has cooperative effects on bituminous coal pyrolysis.

Key words: bituminous coal; biomass; pyrolysis; thermal gravimetric analysis; volatile component

收稿日期: 2013-03-15 责任编辑: 白娅娜

作者简介: 高岩(1986—), 男, 山西汾阳人, 选煤助理工程师, 2010年毕业于河南理工大学矿物加工工程专业, 现从事煤炭分选工作。E-mail: sxfygy258@126.com。

引用格式: 高岩, 鲁光辉. 煤与生物质共热解的协同特性研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 53-56.

0 引言

中国是煤炭资源丰富,石油、天然气较贫乏的国家,煤炭在国家一次性能源构成和消费结构中一直占到70%以上。中国煤炭的利用主要是直接或间接燃烧,利用率低,煤炭资源中高硫、高灰煤比重大^[1]。煤炭直接燃烧产生的大量SO₂、NO_x和CO₂气体和烟尘排放到环境中,造成了严重的环境污染^[2-5]。生物质是可再生的清洁能源之一,中国的生物质资源生产潜力可达650亿t/a,相当于每年化石资源消耗总量的3倍以上,资源丰富,储量大^[6]。但中国生物质能利用率低,如秸秆大多在农田里就地堆放和集中燃烧,不仅污染环境,还造成了能源的严重浪费^[7-8]。生物质热解是生物质利用的基础,生物质热解可以得到富氢气体,煤与生物质共热解时,生物质热解产生的氢可作为煤热解氢源,同时降低煤热解成本^[9-12]。为了实现资源的综合利用,本文以玉米秸秆和平顶山烟煤为原料,采用热重分析仪和马弗炉分析煤与生物质共热解时是否具有协同效应。

1 实验条件

1.1 样品制备

将平顶山烟煤分别用瓷研钵磨碎至0.147~0.075 mm和-0.075 mm;玉米秸秆取自焦作农村,自然风干后,分别用瓷研钵磨至0.250~0.147 mm和0.147~0.075 mm,将玉米坩埚放在马弗炉内加热至900℃并保温2 h,除去杂质避免影响后续实验。按煤在煤与生物质混合物中质量分数为0,12.5%,25.0%,37.5%,50.0%,62.5%,75.0%,87.5%,100.0%,分别将二者混合均匀。试样工业分析见表1。

表1 试样工业分析 %

样品	M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}
玉米秸秆	7.54	68.24	6.86	17.36
平顶山烟煤	0.97	27.37	13.42	58.24

1.2 设备及实验方法

热重分析采用德国NETZSCH公司生产的STA409PC型热重分析仪。样品坩埚由Al₂O₃材料制成,实验气氛为高纯N₂,样品为(15±0.1) mg,气

体流量为60 mL/min。实验方法为非等温常压热解,实验从常温开始,升温速率分别为30、50 K/min,终温为900℃。

智能箱式高温炉(马弗炉、电阻炉)为北京独创科技有限公司生产的DC-B系列,采用4组9段升温程序,自行设定升温过程。设置好程序后,将混合均匀的生物质、煤及其混合物分别做标记后进行实验。

实验1:将样品从常温加热至850℃并保温30 min;

实验2:直接放入850℃高温中并保温30 min。实验结束后在干燥条件下冷却至常温并测量其值。

2 实验结果与分析

2.1 生物质与煤的热重分析

玉米秸秆和平顶山烟煤的热重分析如图1所示。

由图1可知,玉米秸秆和平顶山烟煤的DTG曲线在100℃均出现失重峰,且玉米秸秆的峰较大,这是试样受热时失水的结果,与表1中玉米秸秆的水分较大一致。玉米秸秆DTG曲线在200~400℃出现了比较明显的2个峰,前一个侧峰是肩状峰,由半纤维素热解形成;后一个较大的峰由纤维素热解形成,试样的大部分失重都发生在该区域,失重率大,是热解的主要阶段。同样,平顶山烟煤的主要热解温度为400~600℃。生物质和煤最大失重率对应的峰值温度分别为350、500℃左右,由此可知,二者热解温差较大,从热解温度方面看,二者共热解时无法形成协同作用。

玉米秸秆和平顶山烟煤热解时,升温速率和粒度对物质热解都有一定程度的影响。当升温速率由30 K/min增大到50 K/min时,不同粒度的生物质和煤达到最大失重速率的温度均有所升高,TG和DTG曲线向高温方向移动,即在达到相同失重量的情况下,热解温度越高,其升温速率也越高。在一定升温速率下,随着粒度的变化,玉米秸秆的热解温度变化不大,而平顶山烟煤的变化相对较大。不同的升温速率和粒度能够促进二者在相同条件下实现共热解。

2.2 挥发分分析

实验1、2所得实验结果分别见表2、表3。

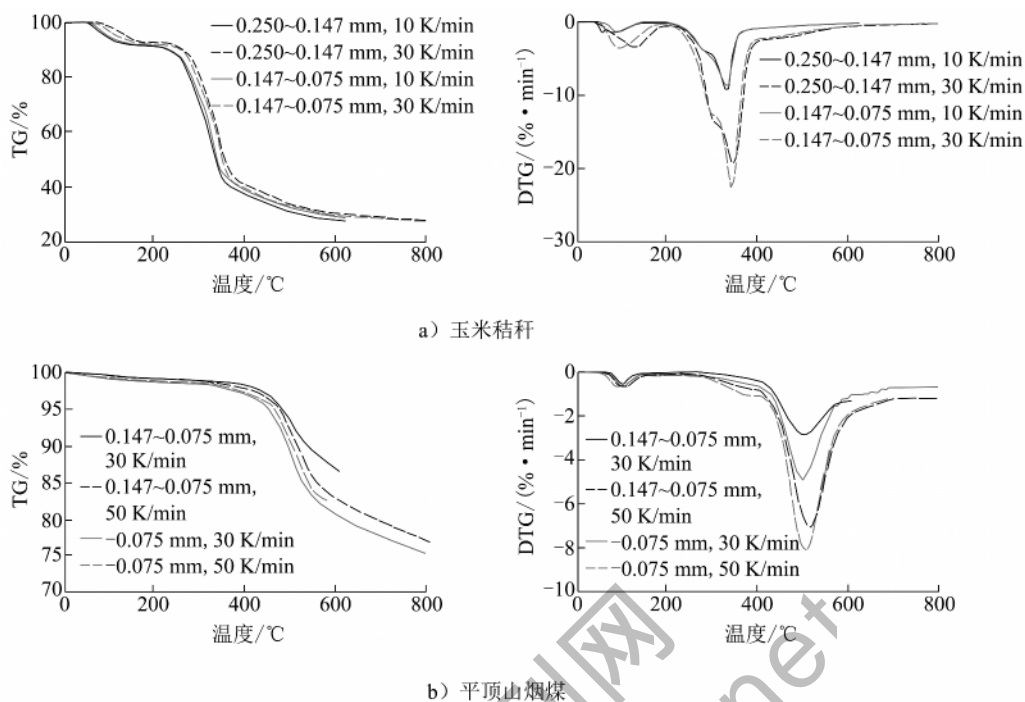


图1 玉米秸秆和平顶山烟煤的热重分析

表2 实验1结果

实验编号	煤的质量分数/%	总质量 1/g	总质量 2/g	减少量/g	实际挥发物质/%	理论挥发物质/%	差值/%
1	0	30.3929	29.5626	0.8303	82.13	82.13	0
2	12.5	30.9700	30.2288	0.7412	73.97	75.67	-1.70
3	25.0	28.3287	27.6488	0.6799	68.87	68.90	-0.03
4	37.5	24.3445	23.8497	0.4948	49.36	62.30	-12.94
5	50.0	32.0572	31.4834	0.5738	57.21	55.84	1.37
6	62.5	30.4245	29.8824	0.5421	54.16	49.22	4.94
7	75.0	29.5726	29.1429	0.4297	42.99	42.75	0.24
8	87.5	27.8882	27.4916	0.3966	39.62	36.04	3.58
9	100.0	27.5794	27.2776	0.3018	29.47	29.47	0

注: 总质量 1 为加热前试样和坩埚的质量; 总质量 2 为加热后灰分和坩埚的质量; 实际挥发物质为实际测定煤和生物质的挥发物质; 理论挥发物质是根据煤和生物质的实际挥发物质按照二者比例计算得出。

表3 实验2结果

实验编号	煤的质量分数/%	总质量 1/g	总质量 2/g	减少量/g	实际挥发物质/%	理论挥发物质/%	差值/%
1	0	29.3324	28.4921	0.8403	82.69	82.69	0
2	12.5	29.5264	28.7720	0.7544	75.30	76.24	-0.94
3	25.0	30.6205	29.9114	0.7091	70.81	69.85	0.96
4	37.5	28.6066	27.9754	0.6312	63.09	63.36	-0.27
5	50.0	30.1097	29.5076	0.6021	59.06	57.35	1.71
6	62.5	29.5225	29.0013	0.5212	52.12	50.57	1.55
7	75.0	30.9034	30.4435	0.4599	45.70	44.13	1.57
8	87.5	30.7632	30.3507	0.4125	40.93	37.78	3.15
9	100.0	20.2811	19.9629	0.3182	31.37	31.37	0

注: 总质量 1 为加热前试样和坩埚的质量; 总质量 2 为加热后灰分和坩埚的质量; 实际挥发物质为实际测定煤和生物质的挥发物质; 理论挥发物质是根据煤和生物质的实际挥发物质按照二者比例计算得出。

根据表 2、表 3 得出煤的质量分数对挥发性物

质差值的影响,具体如图 2 所示。

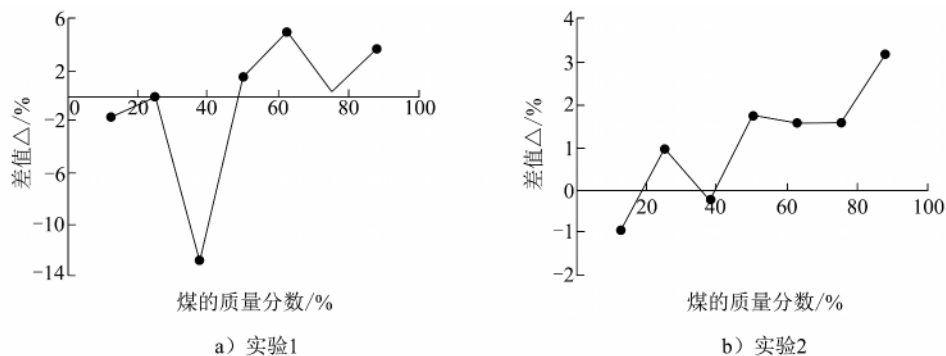


图 2 煤的质量分数对挥发性物质差值的影响

由表 2、表 3 可知,直接在 850 °C 加热(实验 2)比从常温加热到 850 °C(实验 1)挥发性物质平均值升高约 1.75%。由图 2 可知,在煤与生物质共混的高温条件下,随着混合物中煤质量分数的增加,差值总体呈增加趋势,说明实际挥发物质比理论挥发物质总体有逐渐升高趋势,但在煤与生物质按照 1:1 混合时,实际挥发物质与理论挥发物质并不相同,且前者比后者大,即生物质的存在对煤的热解有一定程度的协同作用。

3 结 论

1) TG-DTG 分析表明,生物质和煤最大失重率对应的峰值温差很大,平顶山烟煤在 500 °C 左右,玉米秸秆在 350 °C 左右,共热解时将难以形成协同效应。

2) 直接在 850 °C 加热比从常温加热到 850 °C 挥发性物质平均值升高约 1.75%,随着混合物中煤质量分数的增加,差值总体呈增加趋势,说明实际挥发物质比理论挥发物质总体有升高趋势,即生物质的存在对煤的热解有一定程度的协同作用。

3) 煤的质量分数大于 50% 时,混合物的实际挥发性物质产率大于理论产率,这对共热解时煤的用量有一定的指导作用。

参考文献:

[1] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
 [2] 煤炭网. 中国查明煤炭储量 1.3 万亿吨 预测煤炭总资源量为 5.57 万亿吨[EB/OL]. [2008-11-06]. http://www.coal.com.cn/CoalNews/ArticleDisplay_171063.html.

[3] 李丹阳. 08 年我国煤炭产量增长 7.65% [EB/OL]. [2009-01-14]. http://www.cs.com.cn/sylm/jsbd/200901/t20090114_1720060.html.
 [4] 牛顺生. 2010 年我国煤炭产量将达 30 亿吨[EB/OL]. [2007-12-04]. <http://business.sohu.com/20071204/n253776953.shtml>.
 [5] 卢正彬, 董芑, 窦洪华. 推广使用工业型煤过程中存在的问题及解决方法[J]. 节能技术, 2003, 21(3): 31-32, 43.
 [6] 董信光, 张格睿, 程世庆. 生物质与煤混合热解过程中 H₂S 的排放特性[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(4): 44-48.
 [7] 谌伦建, 赵跃民. 工业型煤燃烧与固硫[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001.
 [8] 新华社. 我国生物质发电发展现状及潜力分析[EB/OL]. [2006-04-26]. <http://business.sohu.com/20060426/n243009579.shtml>.
 [9] Collot A G, Zhuo Y, Dugwell D R. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidized bed reactors[J]. Fuel, 1999, 78(6): 667-679.
 [10] 张志刚, 闵小建, 尚建选, 等. 以煤中低温热解为基础的煤电多联产技术路线分析与建议[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(6): 1-3.
 [11] 阎维平, 陈吟颖. 生物质混合物与煤共热解的协同特性[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 80-86.
 [12] 秦丽娜, 李建伟, 周安宁. 煤热解动力学模型的建立[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 92-96.