

煤对 CO₂ 的化学反应性与原煤性质的关系

赵 奇^{1 2}

- (1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013;
2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室(煤炭科学研究总院) 北京 100013)

摘要:为了提高煤对 CO₂ 的化学反应性, 选取 4 种不同变质程度的煤样进行分析。根据相关国标的规定, 对煤样进行了工业分析, 同时测定了其粘结指数、胶质层厚度及煤岩组成。依据 GB/T 220—2001《煤对二氧化碳化学反应性的测定方法》测定了 4 种煤样在 800~1100 °C 时对 CO₂ 的反应性。结果表明: 在 800~950 °C 时, 煤对 CO₂ 的化学反应性增加缓慢, 当温度高于 950 °C 时, 反应性急剧增加。随着变质程度的升高, 煤对 CO₂ 的化学反应性表现出先降低后升高的趋势, 且在某一点处会取得极小值。胶质层厚度及粘结指数均与反应活性表现出负相关的关系。活惰比与反应性呈抛物线关系, 当活惰比约为 1.9 时, 煤对 CO₂ 的化学反应性较低。

关键词: 反应活性; 煤岩组成; 变质程度; 粘结性

中图分类号: TQ522.1; TQ533

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)03-0074-04

Relationship between carboxy reactivity of coal and properties of raw coal

ZHAO Qi^{1 2}

- (1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources
(China Coal Research Institute) Beijing 100013, China)

Abstract: Four kinds of coal samples with different metamorphic grades were tested in order to improve carboxy reactivity of coal. Based on the relative national standards, made proximate analysis of coal, meanwhile, measured caking index, plastometer indices and lithotype of coal. The carboxy reactivity of four kinds of raw coal were analyzed between 800 °C and 1100 °C according to GB/T 220-2001 *determination of carboxy reactivity of coal*. The results show that the reactivity increases slowly within the first 150 °C, while the temperature is above 950 °C, it begins to sharply increase. The ratio of active components to inert components has the parabola relation with the carboxy reactivity of coal, while the ratio is about 1.9, the reactivity gets minimum.

Key words: carboxy reactivity of coal; lithotype; metamorphic grade; caking property

煤对 CO₂ 的化学反应性, 又称反应活性, 是指在一定反应条件下, 煤中的碳将 CO₂ 还原为 CO 的能力^[1-2]。它以被还原成 CO 的 CO₂ 占通入 CO₂ 量的百分数表示, 即 CO₂ 还原率 α (%) , 通常也称为煤对 CO₂ 的化学反应性。

CO₂ 还原率 α 计算式为

$$\alpha = \frac{100(100-a-V)}{(100-a)(100+V)} \times 100\% \quad (1)$$

式中 a 为钢瓶 CO₂ 气体中杂质气体体积分数, %; V 为反应后气体中 CO₂ 体积分数, %。

计算时, 近似认为钢瓶中 CO₂ 气体杂质含量为 0, 所以 CO₂ 还原率 α 的计算可简化为

$$\alpha = \frac{100-V}{100+V} \times 100\% \quad (2)$$

1 实验

1.1 煤对 CO₂ 的化学反应性测定

图 1 为煤对 CO₂ 的化学反应性测定装置^[3]。操作时以 20~25 °C/min 的速度升温,达到 800 °C 时,通入 CO₂ 反应 5 min 后,取气体进行分析。此后温度每升高 50 °C 为一个测试点,直到 1100 °C 时为止。

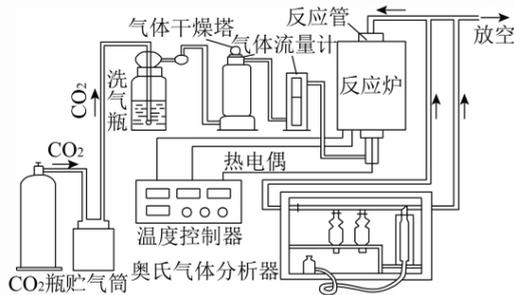


图 1 煤对 CO₂ 的化学反应性测定装置

1.2 煤样化验

将试验所用的 4 种不同变质程度的煤样分别编号为煤样 1~4。煤样的工业分析按照 GB/T 212—2008 《煤的工业分析方法》^[4] 进行;煤样粘结指数的测定按照 GB/T 5447—1997 《烟煤粘结指数测定方法》^[5]

进行;煤样胶质层厚度的测定按照 GB/T 479—2000 《烟煤胶质层指数测定方法》^[6] 进行。表 1 为煤样基本分析指标。

表 1 煤样基本分析指标

煤样	工业分析/%			G	胶质层厚度 Y/mm
	M _{ad}	A _d	V _{ad}		
1	1.26	9.16	37.58	81	12.5
2	0.69	9.59	24.80	83	25.5
3	0.86	11.22	18.46	25	3.5
4	0.80	12.00	19.38	70	9.5

煤样的煤岩组成测定按照 GB/T 8899—1998 《煤的显微组分和矿物测定方法》^[7] 进行。表 2 为煤样的煤岩组成。

表 2 煤样的煤岩组成

煤样	煤岩分析/%				
	V	L	E	M	MMR
1	69.6	26.4	1.1	2.9	0.716
2	65.1	33.5	0	1.4	1.170
3	62.6	32.9	0	4.5	1.484
4	59.3	37.6	0	3.1	1.585

煤样的 CO₂ 反应性测定按照 GB/T 220—2001 《煤对二氧化碳化学反应性的测定方法》^[8] 进行。表 3 为煤样对 CO₂ 的反应性。

表 3 煤样对 CO₂ 化学反应性分析

煤样	项目	t/°C						
		800	850	900	950	1000	1050	1100
1	φ(CO ₂)/%	98.8	96.5	86.0	68.0	39.0	19.2	11.2
	α/%	0.60	1.78	7.53	19.05	43.88	67.79	79.86
2	φ(CO ₂)/%	98.2	98.0	92.0	90.8	82.0	69.0	55.4
	α/%	0.91	1.01	4.17	4.82	9.90	18.34	28.70
3	φ(CO ₂)/%	98.2	97.0	88.0	84.2	69.0	52.1	37.6
	α/%	0.91	1.52	6.38	8.58	18.34	31.49	45.35
4	φ(CO ₂)/%	96.0	94.2	83.2	82.0	66.0	46.6	34.4
	α/%	2.04	2.99	9.17	9.89	20.48	36.43	48.81

2 结果与讨论

2.1 单种煤对 CO₂ 的化学反应性

根据实验所用 4 种煤样反应活性数据,得到煤样 1~4 反应活性趋势,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,每种煤样对 CO₂ 化学反应性与温度的关系是大致相同的,即随着温度的升高,

煤对 CO₂ 的化学反应性也逐渐增强。在 800~950 °C 时,煤对 CO₂ 的反应性升高的速度较慢,当温度超过 950 °C 后,煤对 CO₂ 的化学反应性急剧升高。这说明温度对 CO₂ 反应性产生较重要的影响。在温度较低时,煤对 CO₂ 的化学反应性变化不大,当达到一定温度后,煤对 CO₂ 的化学反应性升高很快。

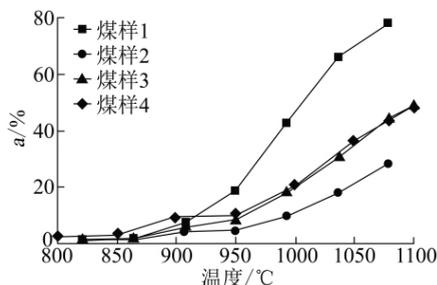
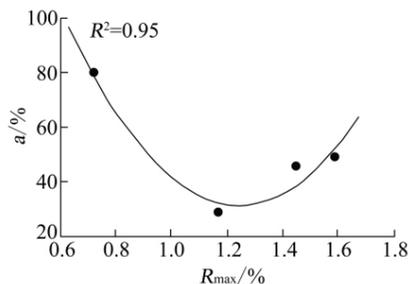


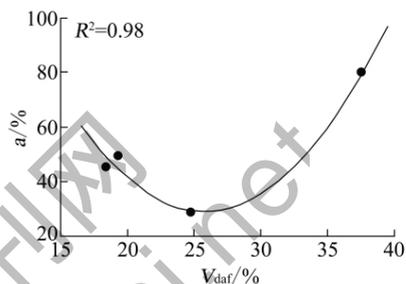
图2 煤样1~4反应活性

2.2 煤对 CO₂ 化学反应性与变质程度的关系

常用的变质程度表征指标主要有镜质组平均



a)

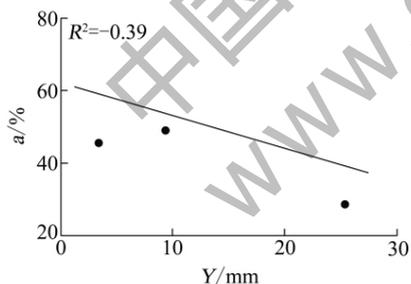


b)

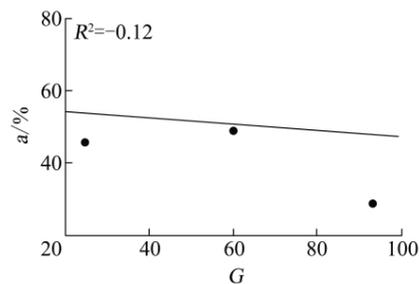
图3 煤样变质程度与煤对 CO₂ 化学反应性的关系

2.3 煤对 CO₂ 的化学反应性与粘结性的关系

煤的粘结性是指烟煤在干馏时产生的胶质体粘结自身和(或)惰性物料的能力^[9]。主要选取粘



a)



b)

图4 胶质层最大厚度、粘结指数与反应活性的关系

由图4可以看出,胶质层最大厚度及粘结指数均与煤对 CO₂ 的化学反应性表现出负相关的关系,即随着原料煤粘结性的增强,煤对 CO₂ 的化学反应性表现出降低的趋势;但粘结性指标与煤对 CO₂ 的化学反应性的相关性较低,故二者所具有的相关性有待进一步研究。

2.4 煤对 CO₂ 的化学反应性与煤岩组成的关系

煤岩学观点认为,对原煤工艺性质产生影响的因素不仅包括活性组分、惰性组分含量,还应包括活性组分与惰性组分的比例(活惰比)。活惰比的定义为

最大反射率及挥发分,前者在最近几年的应用较为广泛。将实验得到的变质程度表征指标与反应活性指标相关联后进行分析。图3为煤样变质程度与煤对 CO₂ 化学反应性的关系。由图3可知,镜质组平均最大反射率、挥发分对煤样对 CO₂ 的化学反应性有大致相同的影响。随着变质程度的升高,煤对 CO₂ 的化学反应性表现出先降低后升高的趋势,且在某一点处会取得极小值。由图3可以看出,当 R_{\max} 约为 1.3% 时, α 取得最小值;当 V_{daf} 约为 26.0% 时, α 取得最小值。

结指数 G 和胶质层最大厚度 Y 作为粘结性指标。将实验所得到的粘结指数 G 值及胶质层最大厚度 Y 值与反应活性指标相关联后,得到图4。

活惰比 = 活性成分含量 / 惰性成分含量 =

$$\frac{\text{均质镜质体} + \text{基质镜质体} + 1/3 \text{ 半镜质组}}{2/3 \text{ 半镜质组} + \text{丝质体} + \text{粗粒体} + \text{矿物质}}$$

选用活惰比代表煤岩组成指标,考察其与煤对 CO₂ 的化学反应性之间的关系。将实验得到的煤岩组成数据计算并整理后,得到活惰比与还原率 α 的相关关系,如图5所示。

由图5可以看出,活惰比与煤对 CO₂ 的化学反应性呈现出抛物线的变化趋势,且二者的相关性较高;随着活惰比的升高,煤对 CO₂ 的化学反应性呈

现出先降低后升高的变化关系,当活惰比约为 1.9 时,煤对 CO_2 的化学反应性取得最小值。

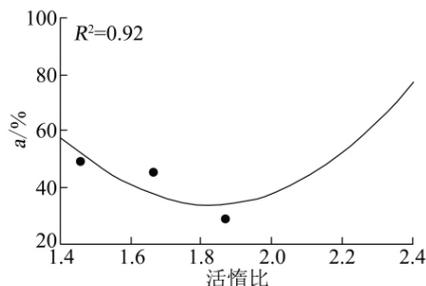


图5 活惰比与煤对 CO_2 的化学反应性的关系

3 结 论

(1) 温度是煤对 CO_2 的化学反应性的重要影响因素,反应温度高于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,煤对 CO_2 的化学反应性升高速度加快。

(2) 煤对 CO_2 的化学反应性与原料煤的变质程度密切相关,中等变质程度的煤具有较低的 CO_2 化学反应性。

(3) 煤对 CO_2 的化学反应性与粘结性表现出负相关变化趋势,但二者相关性不大。

(4) 煤岩组成是影响煤对 CO_2 的化学反应性的重要因素,当活惰比约为 1.9 时,煤对 CO_2 的化学反应性较低。

(上接第 73 页)

3 结 论

(1) 利用重结晶法提纯萘时,溶剂的选择对提纯后萘的纯度和收率影响明显,通过考察 6 种溶剂的重结晶效果,确定了 E 为萘重结晶的最佳溶剂。

(2) 共沸精馏和重结晶相结合方法是精制萘的有效方法,尤其对萘含量较低的原料效果明显,以二甘醇作为共沸剂,与富萘馏分共沸进一步富集萘的效果较好,通过一系列实验发现当共沸剂与富萘馏分质量比为 1.4 时,此条件下可将富萘馏分中萘的含量从 60.7% 提高到 87.4%,收率为 89.8%。

(3) 采用精馏—共沸精馏—重结晶工艺从洗油中提取萘的方案切实可行,该方法不仅可以得到高纯度的萘,而且引入共沸精馏进一步富集萘馏分的操作在一定程度上解决了萘回收率偏低的问题,提高了萘的回收率。

4 展 望

在以后的研究工作中,应着重分析煤对 CO_2 的化学反应性与原煤结构之间的关系,从分子水平上研究产生这种反应性变化的原因,进而指导实际生产中煤对 CO_2 的化学反应性指标的利用,并使其对焦炭反应性的预测起到很好的效果。

参考文献:

- [1] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 赵奇. 炼焦工艺条件对焦炭反应性和反应后强度的影响 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 95-98.
- [3] 曲思建, 胡进, 杜铭华. 热解粒状焦化学反应活性随温度及煤变质程度变化的研究 [J]. 煤质技术与科学管理, 1997, 7(4): 13-17.
- [4] GB/T 212—2008 煤的工业分析方法 [S].
- [5] GB/T 5447—1997 烟煤粘结指数测定方法 [S].
- [6] GB/T 479—2000 烟煤胶质层指数测定方法 [S].
- [7] GB/T 8899—1998 煤的显微组分和矿物测定方法 [S].
- [8] GB/T 220—2001 煤对二氧化碳化学反应性的测定方法 [S].
- [9] 张双全, 吴国光. 煤化学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004.

参考文献:

- [1] 肖瑞华. 煤焦油化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [2] 李松岳, 张永强. 萘的开发利用 [J]. 煤化工, 1998(3): 45-47.
- [3] 冯泽民, 石辉文, 刘涛, 等. 含萘量较低煤焦油中萘的分离与提纯 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(4): 43-46.
- [4] 齐国栋, 白仲兰, 李素坤, 等. 2-甲基萘从洗油中分离提纯的研究 [J]. 洁净煤技术, 2010, 16(3): 116-119.
- [5] 贾春燕, 尹秋响, 张美景, 等. 利用熔融结晶法进行萘的提纯 [J]. 化工学报, 2007, 58(9): 2266-2269.
- [6] 王军, 刘文彬, 白雪峰, 等. 从煤焦油洗油中提取高纯度萘的研究 [J]. 化学与黏合, 2005, 27(2): 85-87.
- [7] 姚润生, 薛永强, 王志忠, 等. 从洗油中分离和精制萘的新工艺研究 [J]. 煤炭转化, 2010, 33(1): 86-88.
- [8] 舒歌平, 陈鹏, 李文博, 等. 逐步升温乳化结晶法制备精萘工艺 [P]. 中国专利: 1201815, 1997-12-15.
- [9] Takeya Shoji, Nakamura Takenori. Production of acenaphthene [P]. Japan: 6318863, 1988-08-04.