

抚顺油页岩半焦燃烧特性

李艳昌^{1,2}, 吴晓宇^{1,2}, 韩光^{1,2}

(1. 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 矿山热动力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁 葫芦岛 125105)

摘要:为了提高油页岩半焦燃烧特性对以油页岩半焦氧化为主要热源的抚顺油页岩炼油工艺效率, 利用扫描电镜与热重分析对450、550、650℃三种不同制焦温度下的抚顺油页岩半焦(J1、J2、J3), 进行了表面形态和燃烧特性分析。结果表明, 由于挥发分的析出, 半焦表面结构变得粗糙, 羽化现象严重。由于可燃物质随制焦温度上升析出较多缘故, 半焦着火温度随制焦温度的上升而增高, 在20℃/min升温速率下, 着火温度由J1焦样的384.7℃升高到J3焦样的408.8℃。半焦的活化能在低转化率比在高转化率时要小, 这主要是由于在高转化率下, 可燃物减少, 灰分热阻增加。

关键词:油页岩半焦; 燃烧; 着火温度; 活化能; 转化率

中图分类号: TE6 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2017)05-0067-05

Combustion characteristics research of Funshun oil shale semi-coke

LI Yanchang^{1,2}, WU Xiaoyu^{1,2}, HAN Guang^{1,2}

(1. College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Key Laboratory of Mine Thermodynamic Disasters and Control of Ministry of Education, Huludao 125105, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of the oil shale semi-coke combustion characteristics to the Fushun oil shale refining process, which main source of heat is the semi-coke's oxidation, three Fushun oil shale semi-coke's surface morphology and combustion characteristics with different coke making temperature 450℃, 550℃ and 650℃ are researched by SEM and TG. The results show that the semi-coke surface becomes rough and serious feathering due to volatile releasing. TGA data shows that the semi-coke's ignition temperature rise with the high semi-coke's coke making temperature, the ignition temperature increased to 408.76℃ of J3 semi-coke from 384.7℃ of J1 semi-coke at 20℃/min what mainly due to releasing more combustible material in coke making process at high temperature. Char activation energy is relatively small in a low conversion rate, the activation energy rises at high conversion rates due to the reduction of combustible and the obstruction of the ash.

Key words: oil shale semi-coke; ignition temperature; activation energy; conversion rates

油页岩是一种可燃性矿产, 资源储量巨大, 分布广泛, 在中国、美国、巴西都有大量的油页岩。油页岩由矿物质和有机质组成, 有机质中氢含量较高, 通过低温干馏可得碳氢比类似于天然石油的页岩油。我国已经进行了多年油页岩的开发与利用, 白书霞等^[1]对煤系共伴生油页岩热解残渣利用进行了研究, 提出油页岩残渣可用作环保材料。蒋德华^[2]对茂名油页岩的燃烧特性进行了研究, 分析了其在循环流化床上燃烧应用的可行性。赵娜等^[3]对大庆

油页岩及其半焦的特性进行了研究。折建梅^[4]对微波影响甘肃油页岩的热解进行了研究。王擎等^[5]利用流化床对油页岩半焦和烟煤燃烧利用进行了研究。刘洪鹏等^[6]利用热重分析仪对油页岩半焦与玉米秸秆混合燃烧特性进行了研究。李晓栋等^[7]利用热重分析仪对桦甸、龙口和依兰的不同制焦温度油页岩半焦进行了燃烧特性分析。抚顺油页岩炼油技术采用固定床装置, 将12~75mm的成品页岩, 从干馏炉顶装入机进入炉内, 在上部的干馏段

收稿日期: 2017-01-04; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.013

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274113)

作者简介: 李艳昌(1976—), 男, 河北任丘人, 副教授, 博士。研究方向为能源清洁利用。E-mail: liyanchang76@sina.com

引用格式: 李艳昌, 吴晓宇, 韩光. 抚顺油页岩半焦燃烧特性[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(5): 67-71.

LI Yanchang, WU Xiaoyu, HAN Guang. Combustion characteristics research of Funshun oil shale semi-coke[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 67-71.

进行干燥、预热与干馏。此过程中,油页岩中大部分页岩油被释放出来,并与干馏瓦斯、水蒸汽一起由导出管导出炉外。干馏后的页岩半焦进入发生段,温度为75~85℃的主风,通过炉底风头进入发生段,经过页岩灰预热后,与半焦中的固定碳发生还原反应而生成CO、H₂等^[8-10]。反应中油页岩半焦的生成与燃烧对炼油效率的影响至关重要,本文借助扫描电镜与热重分析仪,对不同制焦温度下油页岩半焦表面形态与燃烧特性进行了研究,为抚顺油页岩炼油技术的改进提供必要的基础参数。

1 试验

油页岩半焦的制取采用固定床管式炉试验台,油页岩粒度小于20 mm,制焦温度为450、550、650℃,达到目标温度后制焦1 h。制取的油页岩半焦粉碎至粒径小于0.074 mm(200目)进行热重分析实验。采用德国耐驰公司的449型热重分析仪,温度

设定从50℃升至900℃,空气气氛流量40 mL/min,升温速率10、20、40℃/min。半焦的表面形态利用ssx-550型扫描电镜进行分析。油页岩及其半焦的工业及元素分析见表1,其中J1、J2、J3分别为450、550、650℃下所制焦样。

2 油页岩焦样与半焦的SEM分析

油页岩岩样与不同制焦温度的油页岩焦样的表面形态如图1所示。可以看出,油页岩样颗粒的表面呈鳞片状结构,虽然比较粗糙,但相对比较完整;焦样颗粒的表面比油页岩相对粗糙,羽化比较严重,焦样颗粒的层状结构比油页岩的层状结构解理明显,鳞片也比油页岩样的鳞片相对薄和小,说明在制焦过程中,热应力和热解气体的逸出对于焦样的羽化和解理起到了促进作用。而且高制焦温度得到的焦样比低制焦温度焦样的表面结构更加细化。

表1 油页岩及其半焦的工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate of oil shale and its semi-coke

样品	工业分析/%				$Q_{b,ad}/$ (MJ·kg ⁻¹)	元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}		C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$	O_{ad}
油页岩	3.65	76.38	16.93	3.04	5.397	12.17	2.22	0.71	0.70	4.17
J1	1.31	81.60	14.44	2.65	3.513	9.38	1.47	0.64	0.43	5.17
J2	1.11	87.90	7.19	3.80	2.543	6.55	0.91	0.55	0.43	2.55
J3	0.74	91.36	4.57	3.33	2.076	6.16	0.54	0.41	0.49	0.30

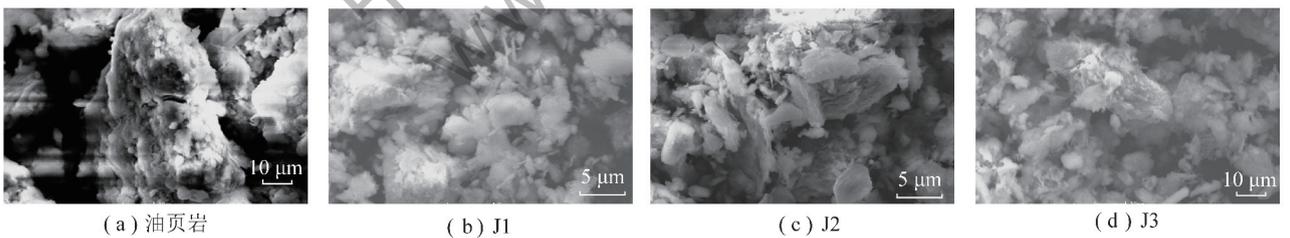


图1 油页岩岩样与不同制焦温度的油页岩焦样表面形态

Fig. 1 SEM micrographs of Oil shale and coke in different temperature

3 热重实验及燃烧特性分析

各油页岩半焦样热重试验结果如图2所示,油页岩半焦着火温度的比较如图3所示。可以看出,TG曲线的排列顺序相同,从左到右依次为10、20、40℃/min;同一失重点在不同升温速率下失重温度不同,低升温速率曲线的失重温度较低,高升温速率曲线的失重温度较高,相同升温段内,低升温速率要比高升温速率的反应时间充足,所以进入下一温度

段时,反应进度要快一些;在100~350℃内,TG曲线变化较为平缓,350~500℃为挥发分析出燃烧段,TG曲线变化表现为失重迅速,500℃以后TG曲线变化逐渐平缓,说明此时可燃成分趋于燃尽,同时存在矿物质的分解,对油页岩半焦的热解与燃烧有一定影响。对比不同制焦温度焦样TG曲线的失重率,随制焦温度升高,焦样可燃物质变少,从J1的近20%降到J3的10%左右。这意味随制焦温度升高,油页岩裂解程度加深,造成油页岩半焦可燃物减少。

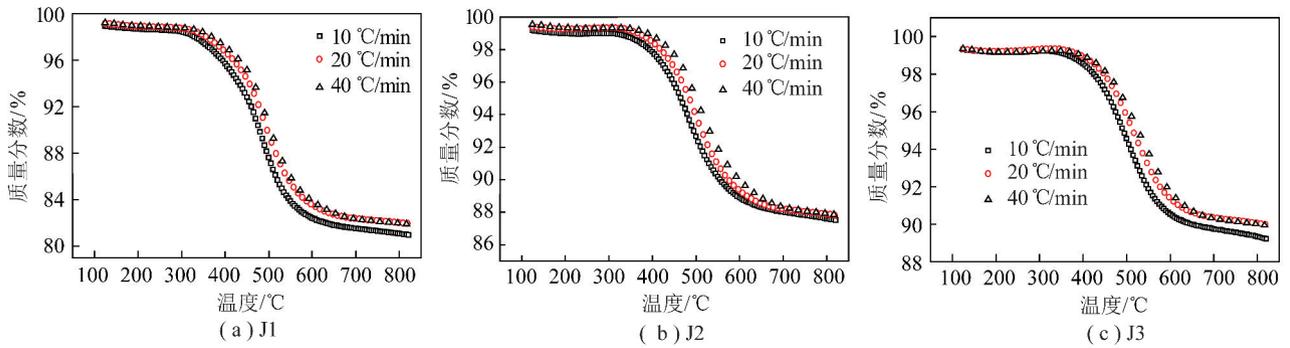


图2 各油页岩半焦样热重试验结果

Fig. 2 TG curves of oil shale semi-coke

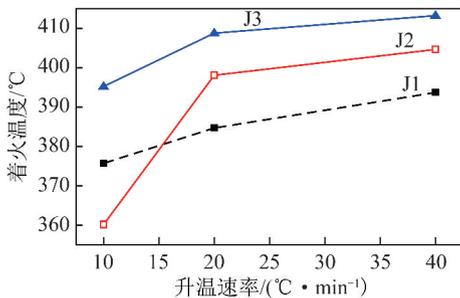


图3 油页岩半焦着火温度比较

Fig. 3 Comparison of oil shale semi-coke's ignition temperature

3.1 油页岩半焦的着火温度分析

着火温度反映油页岩半焦着火性能强弱,不仅受半焦的结构、粒度、物性影响,还受试验条件、试验参数的设定、半焦的氧化反应能力和反应活性的影响。从燃烧理论分析,油页岩半焦着火是在均相反应中进行,即在挥发出来的气体中开始。油页岩半焦中挥发分在加热下不断逸出,达到一定量后在某一温度下开始燃烧。

采用最常用的 TG-DTG 法确定油页岩的着火温度^[11]。通过求解得到油页岩半焦着火温度(图3)。图中共有3组油页岩半焦的9个着火温度数据,随着制焦温度的升高,除10 °C/min 升温速率下J2数据点,着火温度都是随着制焦温度的升高而升高,如10 °C/min 条件下,着火温度从J2的360.18 °C升高到J3的395.24 °C,20 °C/min 条件下,着火温度从J1的384.70 °C升高到J3的408.76 °C,40 °C/min 条件下,着火温度从J1的393.70 °C升高到J3的413.24 °C。这说明高制焦温度下,油页岩的可燃成分分解更多,留在半焦中可燃物相对更少,导致高制焦温度的油页岩半焦着火温度更高。

另外,各油页岩半焦着火温度也随升温速率的

升高而升高,如J1从10 °C/min 条件下的375.71 °C升高到40 °C/min 下的393.70 °C,J2从10 °C/min 条件下的360.18 °C升高到40 °C/min 下的398.10 °C,J3从10 °C/min 条件下的395.24 °C升高到40 °C/min 下的413.24 °C,主要是因为升温速率大,热滞后增加,导致热重曲线上的起始温度和终止温度偏高,出现样品在较高的温度范围内着火燃烧;同时热重加热装置与样品之间、样品由外向内传热的温度梯度变大,导致油页岩半焦的燃烧反应的温度区间升高。

3.2 油页岩半焦燃烧的活化能分析

采用Friedman-Reich-Levi方程^[12]中的多重升温速率法对油页岩半焦燃烧的表现活化能进行求解,通过指数变换可得到:

$$\ln[\beta(da/dT)] = \ln[Af(a)] - E/RT$$

式中, a 为转化率,%; β 为升温速率,K/min或°C/min; E 为活化能,kJ/mol; A 为指前因子; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度,K。

通过利用热重数据,可作出 $\ln[\beta(da/dT)]$ 与 $-1/T$ 的直线,由直线的斜率计算活化能 E 。不同制焦温度下的焦样Friedman-Reich-Levi求解活化能数据见表2。

从表2可以看出,活化能的求解数据相关率 r 都接近1,最小的为J3转化率80%条件下的0.949,说明Friedman-Reich-Levi法在油页岩半焦活化能求解非常适用,各油页岩半焦样品的活化能在低转化率下(20%、40%、60%)的活化能较高转化率(80%)的活化能低,其中J1和J3样品要低很多,如J1转化率20%的活化能为200.22 kJ/mol,而转化率80%条件下的活化能为385.98 kJ/mol;J3转化率20%的活化能为223.77 kJ/mol,转化率80%时活化能为307.43 kJ/mol,而J2的活化能差距则相

对较小,类似结果在王擎等^[13]的研究中也有论述。这种情况可能主要是由于反应初期、中期,反应物较充分,反应较容易进行;而在反应的后期或末期,反应物较少,浓度较低,单纯以质量作用定律来分析,反应速度会较低,反应进行难度变大,活化能较大。另外,反应后期,由于灰分的影响,热阻增大,增加了反应的难度^[14-15]。

表2 不同制焦温度下焦样的活化能数据

Table 2 Activation energy of oil semi-coke at different temperature

样品	转化 率/%	$y=a+bx$		r(相 关率)	E/ (kJ·mol ⁻¹)
		a	b		
J1	20	31.63	24 081.64	0.977	200.22
	40	47.02	36 705.90	0.970	305.17
	60	40.35	33 113.13	0.961	275.30
	80	53.67	46 424.99	0.990	385.98
J2	20	33.90	26 278.55	0.999	218.48
	40	29.29	23 915.29	0.999	198.83
	60	31.52	26 914.49	0.984	223.77
	80	31.54	29 158.11	0.981	242.42
J3	20	34.12	26 915.39	0.962	223.77
	40	33.28	27 490.78	0.997	228.56
	60	31.73	27 518.98	0.998	228.79
	80	40.44	36 977.69	0.949	307.43

4 结 论

1)随着高制焦温度的升高,半焦表面形态羽化严重,由于挥发分的快速析出而使表面结构松散。

2)随着高制焦温度的升高,生成半焦的挥发分逐渐减少,着火温度升高,20℃/min升温速率下,着火温度由J1的384.7℃到J2的398.1℃和J3的408.76℃。

3)各焦样在低转化率的活化能低于高转化率下的活化能,主要是反应初期、中期,反应物较充分,反应较容易进行,而在反应的后期或末期,可燃物减少,反应难度变大。

4)J1的挥发分含量较多,如果控制在此温度进行页岩油的制取和半焦生成,将造成资源浪费;J3可燃物较少,可能出现反应热量不足和着火困难的现象,因此实际的炼油可考虑控制在550~650℃进行页岩油的制取和半焦生成。

参考文献(References):

- [1] 白书霞,初莱,李小聪,等.煤系共生油页岩热解残渣利用技术[J].洁净煤技术,2014,20(6):112-114.
BAI Shuxia, CHU Mo, LI Xiaocong, et al. Application of residue produced from coal associated oil shale retorting[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 112-114.
- [2] 田红,廖正祝.生物质与油页岩混合热解特性研究[J].洁净煤技术,2015,21(3):93-97,50.
TIAN Hong, LIAO Zhengzhu. Pyrolysis characteristics of biomass and oil shale mixture[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 93-97, 50.
- [3] 赵娜,吴国光,王盘成,等.大庆油页岩及其半焦孔结构研究[J].洁净煤技术,2009,15(4):76-78.
ZHAO Na, WU Guoguang, WANG Pancheng, et al. Study on the specific area and porous structure of Daqing oil shale and semi-coke[J]. Clean Coal Technology, 2009, 15(4): 76-78.
- [4] 折建梅,宋永辉,兰新哲,等.微波功率对油页岩热解的影响[J].洁净煤技术,2011,17(5):66-69.
SHE Jianmei, SONG Yonghui, LAN Xinzhe, et al. Influence of microwave power on pyrolysis of oil shale[J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(5): 66-69.
- [5] 王擎,陈曦,刘洪鹏,等.油页岩半焦和烟煤在流化床内燃烧过程研究[J].电站系统工程,2015(3):5-8.
WANG Qing, CHEN Xi, LIU Hongpeng, et al. Kinetic study of bituminous coals and oil shale semi-coke in a batch fluidized bed[J]. Power System Engineering, 2015(3): 5-8.
- [6] 刘洪鹏,巩时尚,贾春霞,等.油页岩半焦与玉米秸秆混合燃烧特性研究[J].科学技术与工程,2016,16(25):278-285.
LIU Hongpeng, GONG Shishang, JIA Chunxia, et al. Experiment to co-combustion characteristics of oil shale semi-coke and corn straw[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(25): 278-285.
- [7] 李晓栋,樊保国,金燕,等.油页岩半焦燃烧特性试验研究[J].煤炭学报,2016,41(10):2473-2478.
LI Xiaodong, FAN Baoguo, JIN Yan, et al. Experimental study on combustion characteristics of oil shale semi-coke[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(10): 2473-2478.
- [8] 马国明.抚顺油页岩干馏热载体分布分析[J].露天采矿技术,2014(6):88-90.
MA Guoming. The distribution analysis of oil shale retort furnace heat carrier in Fushun Opencast[J]. Mining Technology, 2014(6): 88-90.
- [9] 许辉,郑博.抚顺干馏炉工艺计算[J].中国石油和化工标准与质量,2013(12):25-26.
XU Hui, ZHENG Bo. Process calculating of Fushun retort furnace[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2013(12): 25-26.
- [10] 白章,柏静儒,王擎,等.抚顺式油页岩干馏工艺系统模拟及分析[J].中国电机工程学报,2014,34(14):2228-2234.
BAI Zhang, BAI Jingru, WANG Qing, et al. Process simulation

- and analysis of the fushun-type oil shale retorting system[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(14):2228-2234.
- [11] 聂其红,孙绍增,李争起,等.褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J].燃烧科学与技术,2001,7(1):72-76.
NIE Qihong, SUN Shaozeng, LI Zhengqi, et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2001, 7(1):72-76.
- [12] 田宜水,王茹.基于多升温速率法的典型生物质热动力学分析[J].农业工程学报,2016,32(3):234-240.
TIAN Yishui, WANG Ru. Thermokinetics analysis of biomass based on model-free different heating rate method[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(3):234-240.
- [13] 王擎,王海刚,孙伯仲,等.油页岩及其半焦混烧特性的热重试验研究和动力学分析[J].化工学报,2007,58(11):2882-2888.
WANG Qing, WANG Haigang, SUN Baizhong, et al. Thermo-gravimetric study and kinetic analysis of blended combustion characteristics of oil shale and semi-coke[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(11):2882-2888.
- [14] 黄富,李术元,徐明,等.桦甸油页岩半焦燃烧特性及动力学研究[J].石油化工高等学校学报,2011(3):55-59.
HUANG Fu, LI Shuyuan, XU Ming, et al. Combustion characteristics of the semi-coke from huadian oil shale[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2011(3):55-59.
- [15] TIWARI, PANKAJ, MILIND Deo. Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA-MS[J]. Fuel, 2012, 94:333-341.

(上接第45页)

- [8] 孙煜.电厂锅炉混煤掺烧技术应用[J].电工文摘,2015,34(5):68-70.
SUN Yu. Boiler blended coal combustion technology research and practice[J]. Electrical Engineering Abstracts, 2015, 34(5):68-70.
- [9] 刘家利,杨忠灿,相大光,等.燃用褐煤大型电站锅炉的设计特点[J].热力发电,2010,39(11):8-12.
LIU Jiali, YANG Zhongcan, XIANG Daguang, et al. Design features of lignite-coal fired large-scale utility boilers[J]. Thermal Power Generation, 2010, 39(11):8-12.
- [10] 姚伟,韩立芳,薛宁,等.煤质变化对电站锅炉运行的影响[J].热力发电,2005,34(7):22-26.
YAO Wei, HAN Lifang, XUE Ning, et al. The influence of coal quality on the operation of power plant[J]. Thermal Power Generation, 2005, 34(7):22-26.
- [11] DL/T 466—2004, 电站磨煤机及制粉系统选型导则[S].
- [12] DL/T 1106—2009, 煤粉燃烧结渣特性和燃尽率一维火焰炉测试方法[S].
- [13] DL/T 1466—2015, 煤粉气流着火的测试方法[S].
- [14] 马煜,李学飞.风扇磨煤机性能参数的计算与研究[J].矿山机械,2011,39(1):75-77.
MA Yu, LI Xuefei. Calculation and study on performance parameters of beater wheel mills[J]. Mining Machinery, 2011, 39(1):75-77.
- [15] 鲁文恭,杨忠灿,张安国.大型褐煤电站锅炉风扇磨煤机选型试验[J].热力发电,2014,43(12):95-98.
LU Wengong, YANG Zhongcan, ZHANG Anguo. Experimental study on fan mill type selection in large lignite-fired power plants[J]. Thermal Power Generation, 2014, 43(12):95-98.