

煤部分气化后生成半焦的特性

盛宏至, 刘典福, 魏小林, 黄南

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要: 对日照烟煤和京西无烟煤在不同温度下制得半焦进行了工业分析和硫的元素分析, 研究了不同煤种制得半焦中挥发分、灰分、固定碳以及硫元素含量随制备温度不同的变化趋势, 并在管式沉降炉中进行了半焦的燃烧实验, 分别计算了不同半焦的燃烧动力学参数。

关键词: 部分气化; 半焦; 燃烧; 动力学参数

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740(2004)02-0187-05

Characteristics of Semi-Cokes—the Solid Residues from Coal Partial Gasification

SHENG Hong-zhi, LIU Dian-fu, WEI Xiao-lin, HUANG Nan

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The preliminary analysis and ultimate analysis of sulfur were done of different semi-cokes produced from Rizhao bituminous coal and Beijing anthracite at different temperatures. The tendency of the contents of volatile, ash, fixed carbon and sulfur of different semi-cokes which can change with different preparation temperatures was also studied. Then the combustion experiments with semi-cokes in the drop-tube furnace system was carried out, and the kinetic parameters of different semi-cokes were calculated.

Keywords: partial gasification; semi-coke; combustion; kinetic parameters

中国是世界上最大的煤炭生产和消费国之一, 能源结构以煤炭为主的局面在今后几十年内不会有根本改变。目前中国的煤炭利用主要形式是直接燃烧, 以化学能方式转化成其它形式能量, 造成中国的煤炭利用效率低下, 环境污染严重。为此, 中国从 20 世纪 90 年代开始大力推广洁净煤技术, 其中煤气化技术是重要的核心技术。煤气的热能利用效率高, 污染少, 便于运输和利用, 得到广泛应用。但现有的煤气化工艺技术的共同缺点是: 为了将煤中的固定碳比较彻底地转化为煤气, 需要高温、高压等物理条件, 使煤气化工艺设备比较复杂, 投资较高, 同时, 将固定碳转化为煤气的效率相对较低, 成本高。

基于煤气化技术的缺点, 提出了煤部分气化技术, 根据煤中挥发分和固定碳反应活性不同的特点, 对煤

炭分级利用(拔头), 即在较低温度下采用外热源加热方式, 比如循环热灰和熔融灰渣等, 分离出煤中的挥发分, 生产的干馏煤气用做燃料或化工原料; 气化后产生的固体残留物(即所谓的半焦), 主要用来燃烧, 产生蒸汽发电供热, 形成“气热电多联供”。这样, 可以得到较高的煤炭综合效率。同时, 还可以对硫、氯、磷、汞等有害成分定向脱除, 使有害成分进入煤气, 易于在后续的工艺流程中低成本的脱除。

半焦作为煤部分气化过程中产生的固体残留物, 除了作为燃料利用外, 很难有其它工业用途。同时, 由于半焦具有高灰分、高固定碳含量、低挥发分、低热值等不利于燃烧的特点, 给半焦的燃烧带来困难, 需要研究合适的燃烧技术来对半焦加以合理利用。只有这样, 才能够真正实现煤的分级利用。目前针对干馏半焦特

* 收稿日期: 2003-07-28.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(1999022102).

作者简介: 盛宏至(1951—), 男, 工学博士, 研究员, hz-sheng@imech.ac.cn.

性的研究文献数量还不多^[1~7].

煤的部分气化技术研究已经在我国得到重视. 本文选用典型的烟煤和无烟煤(即日照烟煤和京西无烟煤)作为煤样, 分别在不同温度下制得半焦, 对其进行工业分析和硫的元素分析, 随后在管式沉降炉中做了半焦的燃烧实验, 并分别计算出其燃烧反应动力学参数.

1 燃料特性与试验装置

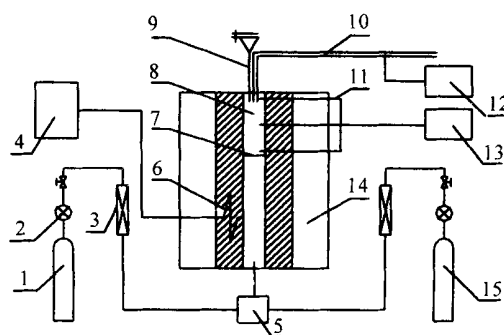
1.1 燃料特性与半焦制备

选用日照烟煤和京西无烟煤制备半焦, 煤样的工业分析和元素分析如表 1 所示.

燃烧实验所用半焦是分别将粒径小于 0.2 mm 的煤样在隔绝空气的条件下制得. 制备时, 将颗粒状煤样在马弗炉内分别快速加热到 550、600、650、700, 并保持 30 min.

1.2 燃烧实验装置和实验流程

在管式沉降炉中进行燃烧实验, 实验的纯碳进料量为 1.875 g/min, 空气的配气流量为 2 m³/h, 反应器内的温度分别选择为 650、700、750、800. 实验装置见图 1.



1—氧气瓶; 2—减压表; 3—流量计; 4—调压仪; 5—气体混合腔;
6—加热元件; 7—布风板; 8—反应器; 9—进料器; 10—烟道;
11—热电偶; 12—烟气分析仪; 13—测温计算机;
14—保温材料; 15—氮气瓶

图 1 实验装置示意

表 1 煤样的工业分析和元素分析

%

煤样	工业分析			元素分析				
	w(A _{ar})	w(M _{ar})	w(V _{ar})	w(C _{ar})	w(H _{ar})	w(O _{ar})	w(N _{ar})	w(S _{ar})
日照烟煤	20.30	0.42	18.19	62.01	2.86	5.28	0.94	1.79
京西无烟煤	22.64	0.79	6.71	71.99	0.73	3.05	0.08	0.23

实验流程如下: 气瓶中的高压氧气和氮气经减压器减至低压, 通过阀门和流量计, 按照一定比例在混合腔内对冲混合. 混合均匀后的气体从下而上进入加热区, 在这里被电热元件加热到设计的温度, 然后通过布风板均匀地进入反应器. 反应器内, 经过精确称量的半焦从进料系统加入, 与少量床料充分混合, 并与热气体发生反应. 反应后的烟气一部分抽至烟气分析仪进行烟气成分分析, 其余部分流入烟道, 经过冷却后通过烟囱排入大气.

2 实验结果和讨论

2.1 半焦工业分析

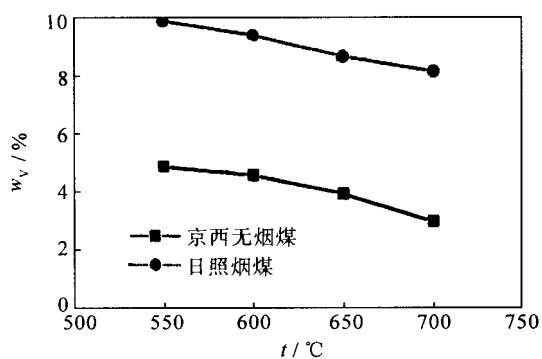
在不同温度下制得半焦, 其工业分析数据见表 2.

图 2~图 4 分别给出不同半焦的挥发分 w_v、灰分 w_A、固定碳 w_C 质量分数及其绝对质量分数 w_{Va}、w_{Aa} 和 w_{Ca} 随着制备温度 t 的变化趋势.

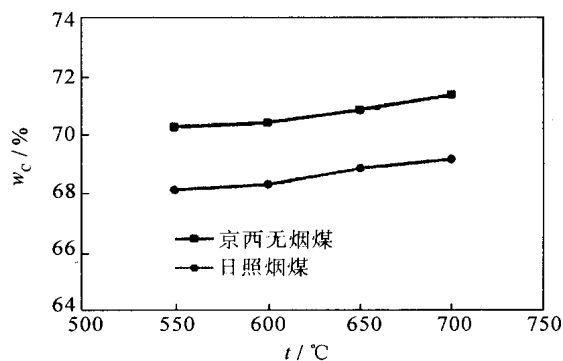
表 2 不同半焦的工业分析

种 类		w _C	w _W	w _A	w _V
日 照 烟 煤	1 号	68.13	0.36	21.57	9.94
	2 号	68.32	0.24	22.01	9.43
	3 号	68.86	0.19	22.03	8.72
	4 号	69.16	0.12	22.50	8.21
京 西 无 烟 煤	5 号	70.27	0.22	24.59	4.92
	6 号	70.41	0.09	24.90	4.61
	7 号	70.85	0.06	25.11	3.98
	8 号	71.36	0.02	25.58	3.03

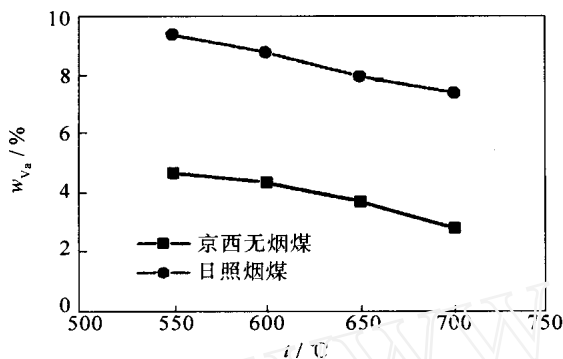
图 2~图 4 中, a 图中各组分含量由半焦中各组分的质量除以半焦质量得到, b 图中各组分绝对含量由半焦中各组分的质量除以制备半焦的煤样质量得到. 由于灰分是煤炭完全燃烧后, 煤中矿物质在一系列复杂反应后剩余的残渣. 对于确定量的煤样, 半焦制备前后, 灰分的绝对质量应当是定值. 图 3b 中灰分绝对含量基本不变, 说明实验测量的准确度较高.



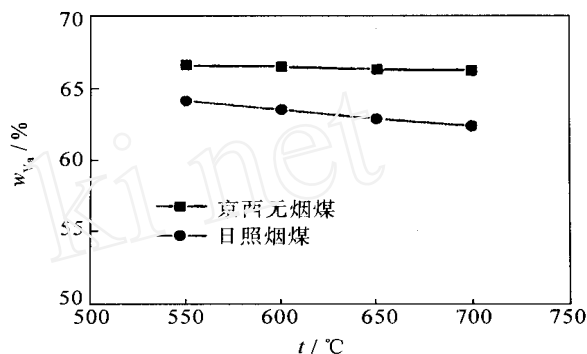
(a) 不同半焦挥发分含量



(a) 不同半焦固定碳含量



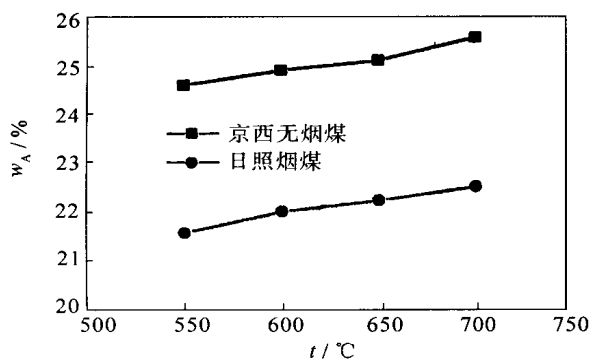
(b) 不同半焦挥发分绝对含量



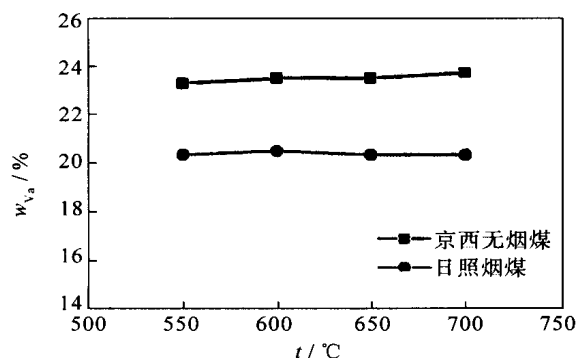
(b) 不同半焦固定碳绝对含量

图2 不同半焦挥发分含量随制备温度的变化曲线

图4 不同半焦固定碳含量随制备温度的变化曲线



(a) 不同半焦灰分含量



(b) 不同半焦灰分绝对含量

图3 不同半焦灰分含量随制备温度的变化曲线

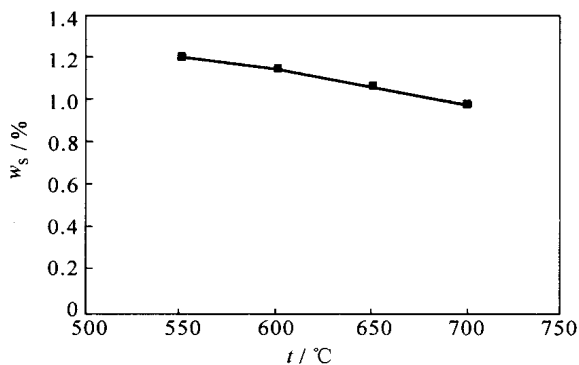
从图2a、图3a和图4a中可以看出,不同煤种制得的半焦,随着制备温度的升高,半焦中的挥发分含量呈下降趋势,尤其是烟煤的挥发分含量下降迅速,从原煤样的18.19%下降到700℃时的8.21%,挥发分大部分已经逸出,而灰分和固定碳含量则呈上升趋势。

从图2b、图3b和图4b可以看出,随着制备温度的升高,半焦中的挥发分绝对含量也呈迅速下降趋势,灰分绝对含量基本不变,固定碳的绝对含量呈略微下降的趋势,可能是在制备半焦过程中氧气隔绝不严格,少量固定碳被氧化的缘故。

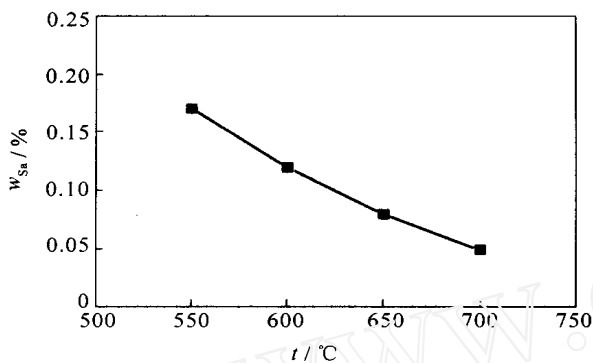
2.2 半焦的硫元素分析

不同半焦的硫元素含量随制备温度变化趋势如图5所示。

从图5中可见,随制备温度的升高,不同煤种制得的半焦中全硫含量均呈下降趋势。但是,日照烟煤的全硫含量从原煤的1.79%下降到700℃时的1.00%,大部分硫分仍然存在于半焦中,而京西无烟煤的全硫含量从原煤的0.22%下降到700℃时的0.05%,大部分的硫分挥发到煤气中,已经达到了在煤部分气化过程中定向脱除有害成分的目的。



(a) 日照烟煤



(b) 京西无烟煤

图 5 不同半焦中硫元素含量变化

2.3 半焦燃烧实验

本文对半焦燃烧动力学参数的计算主要依据参考文献[8]以及阿累尼乌斯(Arrhenius)定律,即

$$K_s = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right)$$

对实验数据进行线性回归,求得不同半焦的活化能 E 和频率因子 K_0 (见图 6、图 7)。

图 6 为在不同温度下制得的半焦的活化能与制备温度的关系曲线。可以看出,由同一煤种制得的半焦的活化能差别很小,也就是说,由同一煤种制得的半焦在燃烧反应中使普通分子转化为可以参加反应的活化分子所需要的能量大致保持不变,而从不同煤种制得的半焦的活化能有非常明显的差异。这说明半焦的活化能与煤种的性质有重要关系。这与傅维标等在文献[9]中提出的煤焦的活化能与煤种无关,只与化学因素有关是不相同的。这个现象表明,作为部分气化的残余物的半焦,与一般的煤焦的物理化学性质可能是不同的,为了利用半焦,需要研究半焦的化学动力学数据。

图 7 为不同温度下制得半焦的频率因子与制备温度的变化关系曲线,由图 7 可以看出,不同煤种制得的半焦的频率因子有很大差距。随制备温度的变化,同一

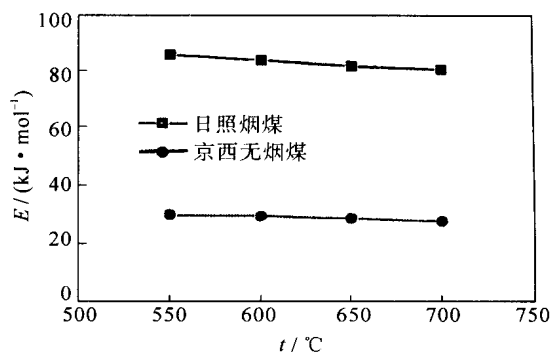
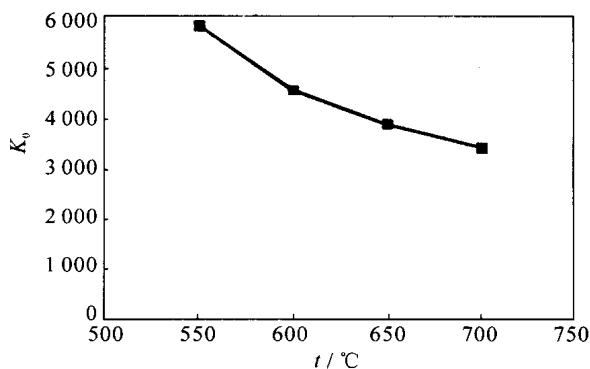
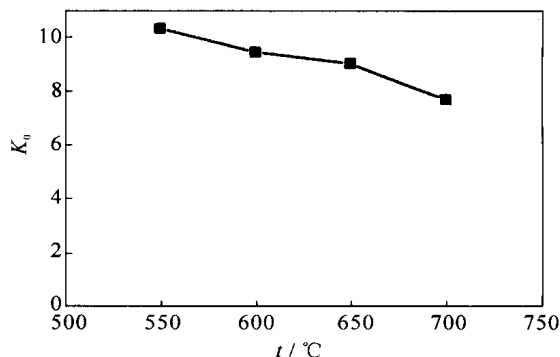


图 6 不同半焦的活化能



(a) 日照烟煤半焦的频率因子



(b) 京西无烟煤半焦的频率因子

图 7 频率因子随制备温度的变化曲线

煤种制得的半焦的频率因子也有很大变化。同一煤种制得的半焦的频率因子的变化趋势是随着制备温度的升高逐渐下降。其原因为频率因子不仅仅与煤种有关,而且与半焦的燃烧状态、燃烧工况等因素有关。

图 8 为不同半焦燃烧反应的活化能和频率因子之间的关系。从图中可以看出,随着半焦燃烧反应活化能的增加,其对应的 $\ln K_0$ 则近似呈直线形式增加,这与 Hashimoto^[10]和 Fu-Zhang^[11]等人观察到的燃烧反应的活化能和频率因子之间存在补偿效应的观点相似,也就是说,对实验数据处理得到的频率因子总是随着反应活化能的增加而增加。

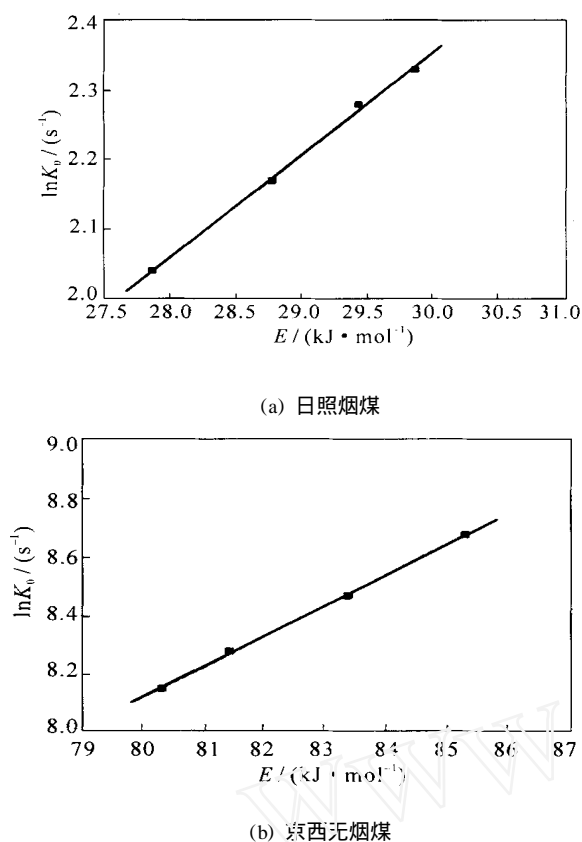


图8 不同半焦活化能与频率因子间的关系变化曲线

3 结论

1) 随着制备温度升高,从不同煤种制得的半焦挥发分含量迅速降低,而灰分和固定碳的含量略微上升;对半焦中各组分绝对含量(半焦中各组分质量除以煤样的质量)的分析表明,挥发分含量迅速下降,灰分含量基本保持不变,而固定碳含量呈略微下降趋势。

2) 随着制备温度的升高,不同煤种制得的半焦中

硫分含量均呈下降趋势,但日照烟煤的硫分大部分留在半焦中,而京西无烟煤的硫分大部分已经逸出。

3) 不同煤种制得的半焦的活化能差别很大,而同一煤种制得的半焦的活化能随制备温度的改变很少变化,这说明半焦的活化能与煤种有很大关系。

4) 不同煤种制得的半焦的频率因子差别很大,由同一煤种所制得的半焦的频率因子随着制备温度的升高而呈下降的趋势,频率因子不仅与煤种有关,而且与半焦的燃烧状态也有关。测量得到的频率因子总是随着反应活化能的增加而增大。

参考文献:

- [1] 刘鑫,沈胜强.半焦粒子团燃烧模型和计算分析[J].燃烧科学与技术,1997,3(3):303—308.
- [2] 沈胜强,李素芬,石英.半焦粒子着火与燃烧过程实验研究[J].燃烧科学与技术,2000,6(1):66—69.
- [3] 朱廷钰,王洋.三种催化剂对半焦燃烧特性的影响[J].热能动力工程,2000,15(5):235—238.
- [4] 孙庆雷,李文,李保庆.神木煤显微组分半焦燃烧特性[J].化工学报,2002,53(1):92—95.
- [5] 熊源泉,郑守忠,章名耀.加压条件下半焦燃烧特性的试验研究[J].锅炉技术,2001,32(11):12—15.
- [6] 余建立,肖兴国.用热分析法研究半焦气化动力学[J].东北大学学报,1994,15(6):613—617.
- [7] 沈满珍.用气相色谱法研究煤与半焦的特性[J].燃料化学学报,1987,15(2):143—149.
- [8] 陆霁鸣,徐旭常.加福无烟煤粉燃烧动力学参数的测定[J].工程热物理学报,1993,14(3):327—331.
- [9] 傅维标,张百立.煤焦燃烧反应动力学参数与煤种的通用关系[J].燃烧科学与技术,1997,3(1):1—4.
- [10] Hashimoto K, Miura K, Watanbe T. Kinetics of thermal regeneration of activated carbon used in waste water treatment[J]. *AIChE J*, 1982, 28(5): 737—746.
- [11] 傅维标,张燕屏,韩洪樵,等.煤粒热解通用模型(Fu-Zhang模型)[J].中国科学(A辑),1988,4(12):1283—1290.