

制备温度对不同煤种半焦性质的影响*

文 / 盛宏至 黄南 刘典福 吴东垠 (中国科学院力学研究所)

摘要:煤部分气化产物——半焦的制备方法与半焦的性质密切相关。

本文研究了利用不同煤种在不同温度下制备的半焦的性质差异与各组分含量的变化趋势,并初步得出了关于制备半焦的一些经验与结论。

关键词:半焦 制备温度 变化趋势

1 引言

我国对煤炭的利用主要是通过燃烧转化成其它形式的能量,目前一年总耗煤量约12亿吨,直接燃烧的煤炭占其总产量的86%左右。这种对煤炭的利用方式带来的问题是能源转换率低、污染严重。

为了提高煤炭的利用效率和保护环境,人们尝试改变传统的煤炭利用方式,如利用煤炭合成煤气等。煤气具有燃烧容易控制、效率高、低污染和易于运输等特点。但是,煤气化技术也存在很多问题。煤炭主要由挥发份、固定碳、灰分、水分和一些被吸附的气体组成,这些组分彼此之间的物理、化学性质差别很大,尤其是化学反应活性更是差异显著,如果将煤炭作为“单一”物质对待而加以气化,就必须采用高温、高压、长停留时间,以及通入水蒸汽等手段进行“强制”转化,因此,该工艺系统复杂、成本高。

由于煤的完全气化存在诸多问题,人们尝试煤部分气化技术。即换一种思路,依照煤的各组分有不同反应性质的特点,对煤炭进行分级利用:煤的挥发份比较容易气化,将用来制取煤气用作燃料或者化学工业原料;剩余的固定碳部分(半焦)用于燃烧处理,而不再采取通入水蒸气等手段强制转化。相对于完全气化,部分气化的气化过程非常容易实现。完全气化的主要工作量集中在气化的后半阶段,而部分气化技术则是把煤中容易气化的部分提取煤气加以利用,对难于气化的半焦则设法通过燃烧加以利用。

该技术除了具备传统的煤气化技术的优点之外,还具有如下优点:

- a. 技术简单,成本较低;
- b. 气化过程中,原煤中含有的磷、氯、碱金属化合物等污染物大多随同挥发份进入煤气。由于部分气化的

技术的气化温度较低,恰好煤气低温净化技术则相对比较成熟,煤气中含有的污染物易于脱除,有利于环保;

c. 半焦是煤气化后的产物,其挥发份含量极低,因此,半焦难于燃烧,有利于贮存和运输。同时,半焦中残余的磷、氯、碱金属等污染物相对于原煤大大降低,燃烧起来相对清洁;

d. 随着煤部分气化的固体剩余物——半焦利用技术的发展,煤的利用率有望进一步提高。

部分气化技术已列为国家“973计划”,目前,各项工作任务正在落实及进行中。

2 半焦的制备方法

煤部分气化后的固体产物称为半焦,这种物质同煤炭一样,也是由多种组分组成的混合物。由于在部分气化过程中,原煤中的挥发份大量逸出,因此相对煤炭而言,半焦具有高灰分、低挥发份、高含碳量、难以燃烧和发热量低等特点。

半焦与焦炭两者性质不同,所以不能简单套用工业焦炭的生产经验。

本文作者选用了四种典型的原煤样品(烟煤和无烟煤各两种),分别在不同温度下制得十六种半焦样品,对其进行了工业分析并将分析结果进行了比较。所用的煤种为日照烟煤(编号A),七台河烟煤(编号B),北京京西无烟煤(编号C)和陆家地无烟煤(编号D)。每一煤种筛选0.2mm粒径的煤样20g,均匀放入4个容积40ml的带盖坩埚,让煤样在坩埚底部均匀摊平,然后将坩埚放到坩埚架上,迅速推入达到恒温的马弗炉内,在近似隔绝空气的条件下加热制得半焦。同样的实验重复三次,将数据平均。实验误差约在0.8%左右。表1列出了加热时间、加热温度以及相对失重百分比。

*该项目得到国家重点基础研究计划G1999022101的资助。

表1 不同煤种制备半焦的温度与加热时间

煤种	半焦编号	制备温度()	加热时间(min)	失重百分比(%)
日照烟煤	1	550	50	11.29
	2	600	50	12.02
	3	650	40	10.22
	4	700	30	11.56
京西无烟煤	5	550	50	9.79
	6	600	50	11.15
	7	650	40	9.00
	8	700	30	7.85
七台河烟煤	9	550	50	27.58
	10	600	50	26.87
	11	650	40	29.11
	12	700	30	29.72
陆家地无烟煤	13	550	50	9.98
	14	600	50	10.34
	15	650	40	10.48
	16	700	30	10.95

表2 不同煤种及相应半焦的工业分析数据

煤(半焦)种类		C _{GD} (%)	W ^f (%)	A ^f (%)	V ^f (%)
日照烟煤	煤	61.09	0.42	20.30	18.19
	1号半焦	66.93	0.30	22.75	10.01
	2号半焦	68.40	0.34	22.87	8.38
	3号半焦	69.10	0.38	23.24	7.29
	4号半焦	70.25	0.39	23.95	5.40
京西无烟煤	煤	69.86	0.79	22.64	6.71
	5号半焦	71.46	0.22	24.40	3.92
	6号半焦	71.89	0.09	24.86	3.17
	7号半焦	72.34	0.07	25.04	2.55
	8号半焦	72.35	0.20	25.10	2.35
七台河烟煤	煤	50.25	2.32	18.55	28.89
	9号半焦	61.81	0.81	25.47	11.90
	10号半焦	66.26	0.52	25.78	7.44
	11号半焦	68.94	0.19	26.42	4.45
	12号半焦	70.12	0.07	26.52	3.29
陆家地无烟煤	煤	66.11	3.57	23.63	6.69
	13号半焦	69.27	0.43	26.24	4.05
	14号半焦	69.61	0.32	26.25	3.82
	15号半焦	70.03	0.24	26.63	3.11
	16号半焦	70.67	0.17	26.87	2.29

表3 1g煤或1g煤所制半焦含碳、灰、挥发份绝对质量比较

煤(半焦)种类		1g煤或其 所制半焦 含碳量(g)	1g煤或其 所制半焦 含灰量(g)	1g煤或其 所制半焦 挥发份含量(g)
日照烟煤	煤	0.6109	0.2030	0.1819
	1号半焦	0.5938	0.2018	0.0888
	2号半焦	0.6018	0.2012	0.0738
	3号半焦	0.6204	0.2086	0.0645
	4号半焦	0.6213	0.2118	0.0485
京西无烟煤	煤	0.6986	0.2264	0.0671
	5号半焦	0.6446	0.2201	0.0354
	6号半焦	0.6387	0.2209	0.0282
	7号半焦	0.6583	0.2279	0.0232
	8号半焦	0.6667	0.2313	0.0217
七台河烟煤	煤	0.5025	0.1855	0.2889
	9号半焦	0.4476	0.1845	0.0862
	10号半焦	0.4845	0.1885	0.0544
	11号半焦	0.4887	0.1873	0.0315
	12号半焦	0.4928	0.1864	0.0231
陆家地无烟煤	煤	0.6611	0.2323	0.0699
	13号半焦	0.6236	0.2362	0.0365
	14号半焦	0.6241	0.2354	0.0343
	15号半焦	0.6269	0.2384	0.0278
	16号半焦	0.6293	0.2393	0.0204

从表1中我们可以发现,随温度升高,各煤种失重并不是呈简单的持续上升趋势,在550~650 温度区间内失重增长较快,在650 以后,增长趋势明显减缓,对于某些煤种(京西无烟煤),失重百分比开始出现下降趋势。另外,两种烟煤的失重百分比明显高于两种无烟煤,且挥发份含量越高失重越明显。

3 半焦的性质分析

通过对制得的半焦进行精确的工业分析,我们可以发现其中最主要的三种成分:灰分、挥发份和固定碳含量在不同制备温度、时间下的变化趋势(表2)。

从表2中不难发现,半焦中对其燃烧有着最主要影响的三种有效成分:灰分、挥发份和固定碳的含量随制备条件的不同,有着显著的变化,且对于不同煤种制得的半焦,这一变化趋势大致相同。

另外,将表1和表2进行对比,我们可以总结出单

位质量原煤转化为半焦时其内部固定碳、灰分和挥发份绝对含量的变化趋势。

从表3中可以看出,对某一煤种而言,1g煤以及1g该煤种所制半焦中所含灰分的绝对值基本不变(此项数值的微小变化应为实验以及分析的误差所致);而固定碳含量的绝对值则有一定的变化但不明显;其所制半焦中挥发份绝对含量均大幅度下降,烟煤特别明显。七台河烟煤的单位质量挥发份含量由0.29g陡然下降到了0.02g,可以认为原煤中的挥发份绝大部分已经逸出了。

综合上述三个表格中的数据,我们绘制了半焦的挥发份、灰分和固定碳含量趋势变化图。为了便于比较,标号为a的图中显示的含量是半焦中各组分的实际含量百分数;而标号为b的图中所显示的含量是以单位质量原煤制得的半焦中各组分绝对质量除以原煤质量得到的。

3.1 挥发份

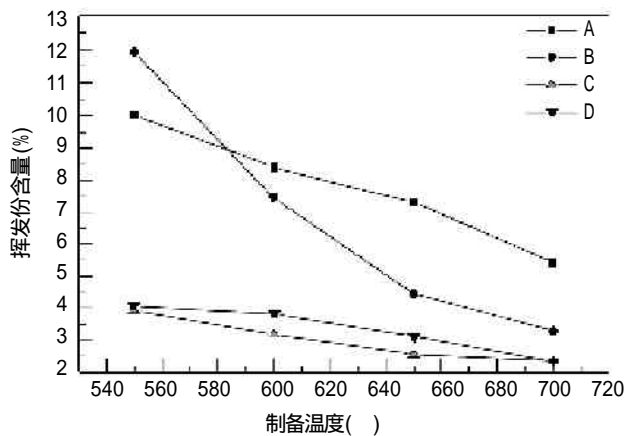


图1a 不同煤种制备半焦挥发份含量变化曲线

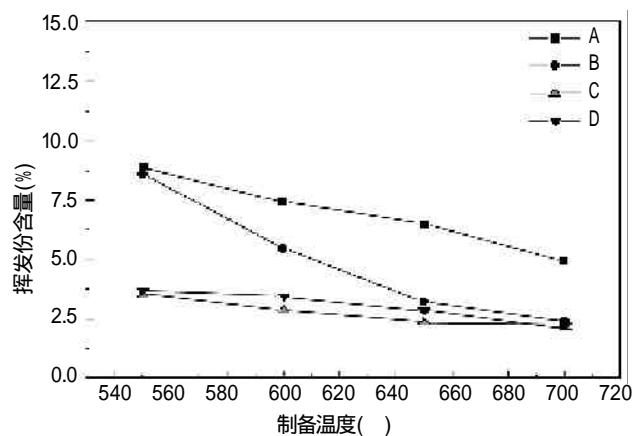


图1b 以1g原煤为基准的半焦挥发份含量变化曲线

从图1a(图中的A、B、C、D分别代表相应代号煤种所制半焦,以下同)中可以看出,对不同煤种制得的半焦,其挥发份含量随制备温度的升高而呈下降趋

势。对于两种烟煤而言更是如此,其挥发份含量分别从18.19%和28.89%陡然降至5%以下,说明其挥发份大部分已经转化为煤气而逸出了。两种无烟煤的挥发份含量也呈明显的下降趋势,但变化率不如烟煤剧烈,这与无烟煤本身含挥发份较少有关。另外,650以后,随温度升高,半焦中挥发份含量虽然继续下降,但其下降趋势已经相对平缓。从图1b可知此时挥发份已经很低,说明在此温度之上半焦继续制造煤气的潜力已经不大。

3.2 灰分

各煤种所制半焦的灰分百分比随制备温度变化曲线如下图所示。

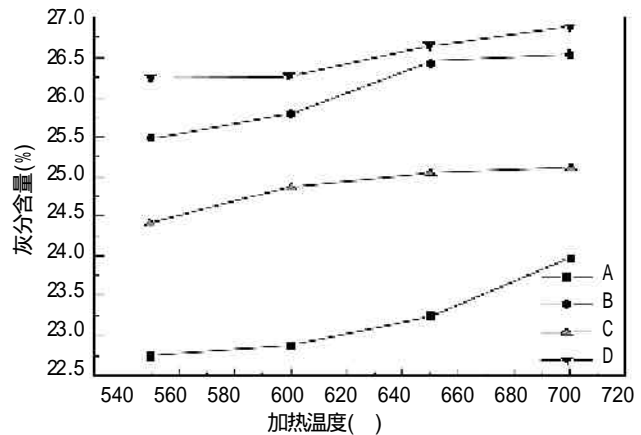


图2a 不同煤种制备半焦灰分含量变化曲线

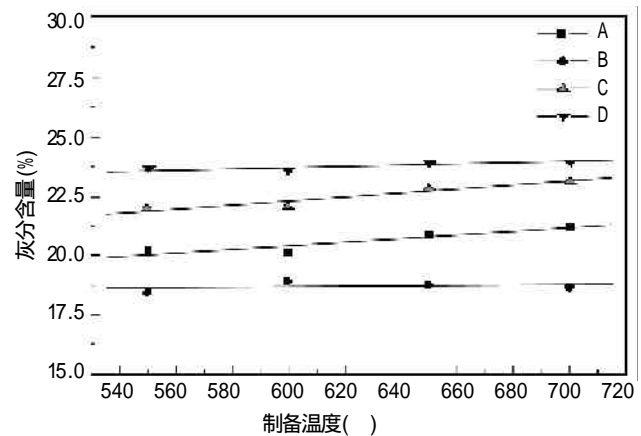


图2b 以1g原煤为基准的半焦灰分含量变化曲线

从图2a中可以发现与挥发份变化规律相反,半焦中的灰分百分含量是随制备温度的升高而增加的。而图2b是基于1g原煤的半焦灰分含量,因此灰分含量基本为维持不变。这是因为灰分是指煤炭中所有可燃物质完全燃烧以及煤中矿物质在一定温度下产生一系列复杂反应后剩余的残渣,它一般不参加化学反应。对于一定质量的煤来说,其中的灰含量基本是一个定值,因此,对灰份的测量结果一定程度可以对工业分析结果进行校

核。图中B、D曲线较为水平，A、C曲线稍有斜度，但其变化率都在1%以下，可以认为实验误差不大。

3.3 固定碳

相对于灰分和挥发份，半焦中固定碳的含量随着加热温度的变化比较复杂，值得好好研究。

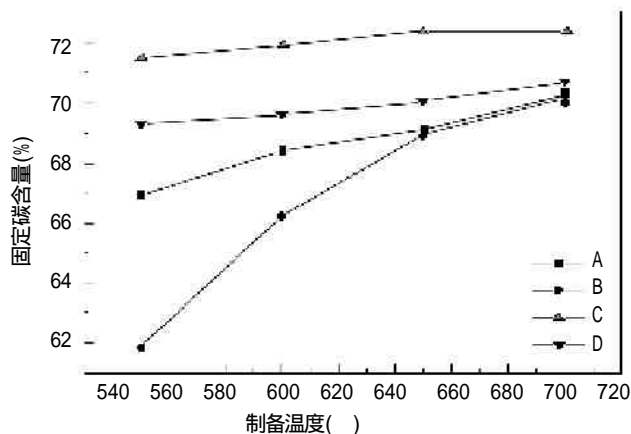


图3a 不同煤种制备半焦固定碳含量变化曲线

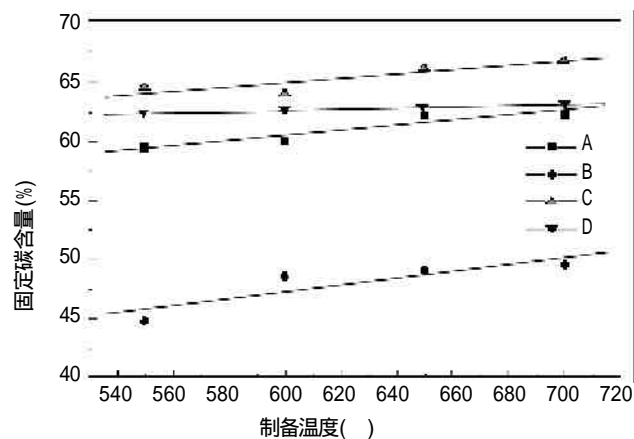


图3b 以1g原煤为基准的半焦固定碳含量变化曲线

在图3a中半焦中固定碳含量随温度升高而增高的趋势较为明显，尤以烟煤最为突出。七台河烟煤（B号煤）在700℃条件下制得的半焦其固定碳含量比原煤样增长了将近20%。相比之下，无烟煤由于挥发份含量较烟煤为低，因此逸出成分也相对较少，其相应半焦固定碳含量增长不如烟煤制得的半焦显著。如果按照煤的热解理论，在煤部分气化过程中固定碳含量与灰分含量一样，应该大体保持不变，那么图3b中固定碳含量曲线应该为一系列近似水平的直线。而图3b中除了D号曲线固定碳含量基本没有随制备温度变化因而呈一条水平的直线以外，其它各种半焦中固定碳含量随温度上升呈微弱的上升趋势，其变化范围在2%~5%之间。这已经不能简单地用实验误差来解释了。我们认为在煤部分气

化过程中随着温度的上升，可能有很少一部分挥发份热解或因与系统内的少量氧气发生燃烧反应而生成碳黑，这成为导致固定碳含量微升的原因。

综合以上实验数据我们可以发现，总体来说，随着加热温度的上升，所有半焦中的挥发份均呈持续下降趋势，而固定碳和灰分则呈上升趋势，但烟煤所制半焦的这一趋势比无烟煤所制半焦更为显著，且挥发份含量越高越是如此。这是因为烟煤相对于无烟煤含有更多的挥发份所致。另外，对于大部分煤种来说，在550~650℃这一温度区间内制得的半焦，无论其挥发份、灰分还是固定碳的含量变化趋势都非常明显，而从650~700℃温度区间内，这三种成分的变化趋势都趋于平缓。这说明在550~650℃这个较低的温度区间内，煤种中的挥发份（也就是部分气化技术中最终成为煤气的部分）已经大量逸出，此时可以用较低的代价获得大量煤气；此后继续加高温度虽然可以进一步提高煤气产率，但付出的代价也要相应增大，且煤气产率增量并不大。这也可以为制定煤的部分气化技术的气化温度提供一定的借鉴，即一味地通过提高气化温度提高煤气产率的方法并不可取。

4 结论

4.1 随着加热温度的上升，半焦中的挥发份百分含量均呈持续下降趋势，而固定碳和灰分则呈上升趋势，烟煤所制半焦的这一趋势比无烟煤所制半焦更为显著。如果考虑单位质量原煤转化为半焦后各组分的绝对含量，则挥发份含量大幅度减少，灰含量基本保持不变，而固定碳含量随温度上升稍有增加。

4.2 在较高的温度区间内部分挥发份会热解或发生燃烧反应而转变为固定碳，因此较高气化温度下得到的半焦中固定碳绝对含量大于较低气化温度下得到的半焦。

4.3 550~650℃为煤部分气化技术较理想的气化温度，煤气产率大，气化代价低。更高的温度对提高煤气产率作用不明显。

[参考文献]

- [1] [法]路瓦松著，王福成译.《焦炭》.冶金工业出版社，1983.7.
- [2] 沈胜强，李素芬，石英.半焦粒子着火与燃烧过程实验研究.燃烧科学与技术，2000，Vol.6，P-66-69.
- [3] 刘鑫，沈胜强.半焦粒子团燃烧模型与计算分析.燃烧科学与技术，1997，Vol.3，P304-308.