

半焦燃烧特性的热重试验研究

刘典福^{1,2} 魏小林² 盛宏至²

(1. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002; 2. 中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 针对目前提倡的煤部分气化燃烧系统集成优化联合生产煤气和热能的新概念, 在不同温度下制得四种煤的半焦, 通过热天平燃烧试验研究了半焦的燃烧特性, 考察了煤种和制备温度对半焦燃烧特性的影响。试验结果表明: 煤种不同, 所制得半焦燃烧特性不同; 相同煤种制得半焦, 随制备温度升高, 半焦着火温度上升, 燃烧活化能增加, 燃烧反应活性降低。

关键词 半焦; 燃烧特性; 热重试验

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2007)Suppl.2-0229-04

THERMOGRAVIMETRIC EXPERIMENTAL STUDY ON COMBUSTION CHARACTERISTICS OF SEMICOKE

LIU Dian-Fu^{1,2} WEI Xiao-Lin² SHENG Hong-Zhi²

(1. Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract There is substantial interest in the integration and optimum of coal partial gasification and combustion system to generate coal gas and thermal energy. The semicoke from four different coal types was prepared under different temperatures. The effect of coal type and preparation temperature on the combustion characteristics of semicoke were investigated by thermobalance. The experimental results show that the combustion characteristics of semicoke from different coal type are very different each other. With the increasing of preparation temperature, the ignition temperature of semicoke from same coal type increases and its activation energy also increases while its reactivity decreases.

Key words semicoke; combustion characteristics; thermogravimetry

1 前言

目前中国已成为世界上最大煤炭生产国和消费国, 我国能源结构以煤为主局面在相当长时期内不会有根本性改变, 煤的洁净利用对于我国具有紧迫感和重大现实意义。煤部分气化燃烧系统集成优化技术作为比较先进的洁净煤技术, 引起研究者浓厚兴趣。该技术依据煤的结构、组成及反应活性各不相同特点, 实施煤的热解、气化和燃烧分级转化利用, 这样可简化煤气化过程并减少投资、降低成本, 从而提高煤综合利用效率; 同时还可以对煤中氮、硫、氯、磷、汞等有害成份进行定向脱除, 使这些有害成份直接进入气体, 易于在后续工艺流程中进行低成本脱除。

半焦作为煤部分气化后的固体残留物, 由于具

有高灰分, 高固定碳, 低挥发分, 着火温度高, 难以燃尽等特点, 给其合理利用带来一定困难。目前多数研究者建议在流化床中燃烧半焦产生热能来加以综合利用。目前国内外对煤的部分气化燃烧系统集成优化已进行了研究, 国外主要是美国、英国、日本等研究较多^[1], 国内则主是由浙江大学、东南大学、山西煤化所等单位从事该方面研究^[2]。而对于半焦燃烧特性和燃烧动力学的研究则很少有报道, 国内刚刚开始研究半焦的燃烧利用^[3], 国外文献^[4]主要集中在石油半焦的研究利用。因而研究半焦的燃烧特性对于实现煤的部分气化燃烧系统集成优化, 提高煤综合利用效率具有重要意义。

2 试验部分

选用神木、大同、日照烟煤和京西无烟煤为原

收稿日期: 2007-01-17; 修订日期: 2007-07-21

基金项目: 国家重点基础研究资助项目 (No.G1999022102-03); 国家自然科学基金资助项目 (No.50376068)

作者简介: 刘典福 (1977-), 男, 山东海阳人, 博士, 副教授, 主要从事煤和固体废弃物洁净高效利用的应用基础研究。

料, 将粒径 1.0~5.0 mm 的原煤 40 g 左右放在小型固定床制焦炉中, 通入 N_2 , 以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温, 待炉温达到设定温度后停止加热, 恒温保持 30 min, 即制得实验用半焦, 燃料特性分析如表 1 所示。

热重实验装置为清华大学热能工程系 STA 409C 型热天平。先将试样均匀混合后进行取样, 每一个试样用量为 30 mg 左右。气体流量为 $100\text{ ml}/\text{min}$, 最终加热温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用 TG-DTG 法来确定试样的着火温度, 并用傅维标等^[5]所提出的表征煤焦着火特性优劣的通用着火性能指数 F_z 来表征半焦的着火性能, F_z 定义为:

$$F_z = (V_{ad} + M_{ad})^2 \times C_{ad} \times 100 \quad (1)$$

由于热天平内燃烧温度较低, 试样燃烧基本处于动力控制区, 可以不考虑氧扩散对燃烧的影响, 根据阿累尼乌斯定律有:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \times f(\alpha) \times f(P_{O_2}) = A \exp[-E/RT] \times (1-\alpha)^n \times f(P_{O_2}) \quad (2)$$

其中, α : 已燃可燃质份额; A : 频率因子; E : 活化能; R : 气体常数; $f(P_{O_2})$: 与氧分压有关函数。

对于非等温燃烧过程, 可以将程序升温速率近似作为试样燃烧过程的升温速率, T 随时间的变化关系为 $T = T_0 + \phi t$, ϕ 为升温速率; 由于试样在流动空气中燃烧, 氧分压基本不变, 因此 $f(P_{O_2})$ 为一常数, 取 $n=1$, 将式 (2) 变形并积分, 积分结果为无穷级数, 取级数第一项得:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

在热天平燃烧温度范围内, $\ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ 接近常数, 因此将式中 $-\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 与正确机理对应的应该是直线, 根据拟合方程式截距和斜率即可得到试样的燃烧动力学参数。

3 实验结果和讨论

3.1 不同制备温度对半焦着火特性影响

图 1 为神木原煤及其在不同温度下制得半焦 TG、DTG 曲线图, 由图中所得相关着火温度 T_i , 燃烧峰最大失重速率 $(dW/dt)_{max}$ 、最大失重速率所对应温度 T_{max} 及通用着火性能指数 F_z 分别列于表 2 中。从中可以看出, 半焦的着火温度及 F_z 与原煤相比均有较大差别, 并且随着制备温度升高, 其着火温度分别上升, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 所制得半焦比原煤的着火温度升高 $85\text{ }^\circ\text{C}$; 而半焦的 F_z 则随着制备温度的升

表 1 燃料特性

燃料	工业分析 (wt.%)				元素分析 (wt.%)				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	O_{ad}	$S_{t,ad}$
神木烟煤	6.88	8.53	27.60	56.99	68.84	3.56	1.71	10.08	0.40
神木 $500\text{ }^\circ\text{C}$	0.35	10.65	14.32	74.68	83.04	2.80	1.07	1.84	0.25
神木 $600\text{ }^\circ\text{C}$	0.31	11.85	12.31	75.53	83.71	2.26	1.05	0.60	0.22
神木 $700\text{ }^\circ\text{C}$	0.81	12.18	9.39	77.62	84.30	1.29	0.87	0.38	0.17
大同烟煤	3.62	16.09	26.48	53.81	70.82	3.71	0.83	4.68	0.25
大同 $600\text{ }^\circ\text{C}$	0.41	20.58	9.45	69.56	73.24	2.09	0.95	2.61	0.12
日照烟煤	0.42	20.30	18.19	61.09	64.41	3.86	1.94	7.28	1.79
日照 $600\text{ }^\circ\text{C}$	0.38	22.08	9.05	68.49	68.61	1.61	1.19	4.90	1.23
京西无烟煤	1.04	24.74	7.81	66.41	69.99	0.73	0.68	2.59	0.23
京西 $600\text{ }^\circ\text{C}$	0.17	26.15	5.19	68.49	71.22	0.47	0.47	1.40	0.12

表 2 试样燃烧特征参数以及 F_z 和燃烧动力学参数

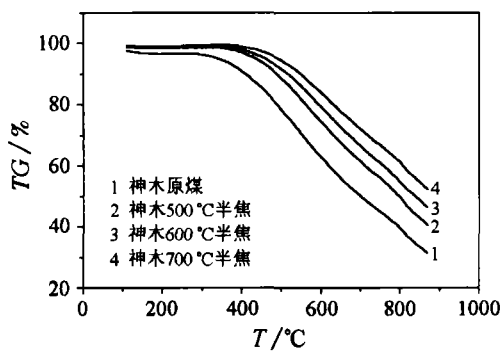
参数	神木烟煤	神木 $500\text{ }^\circ\text{C}$	神木 $600\text{ }^\circ\text{C}$	神木 $700\text{ }^\circ\text{C}$	大同 $600\text{ }^\circ\text{C}$	日照 $600\text{ }^\circ\text{C}$	京西 $600\text{ }^\circ\text{C}$
T_i	382	418	438	467	496	662	671
$(dW/dt)_{max}$	3.48	3.46	2.91	2.82	2.97	3.77	2.71
T_{max}	552	821	807	809	612	848	847
F_z	6.36	1.44	1.08	0.72	0.67	0.52	0.22
$A(\text{min}^{-1})$	2.46	10.03	16.40	24.97	109.43	451.48	7633.92
$E(\text{kJ}/\text{mol})$	26.71	37.27	41.13	44.79	55.19	69.06	92.92
相关系数	0.994	0.993	0.996	0.994	0.992	0.998	0.997

高有了较大幅度下降, F_z 则从原煤的 6.36 下降至最低的 0.67, 从原来的极易燃煤变成了难燃半焦。可见与原煤相比, 半焦物理和化学性质均有了较大改变, 通过分析认为主要有以下几方面原因:

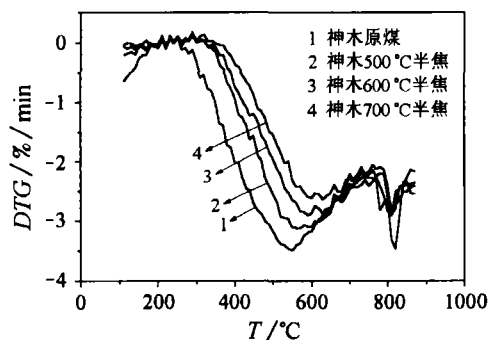
(1) 神木原煤中含有大量挥发分, 挥发分在较低温度就能析出并着火, 挥发分燃烧时释放出的热量能够加热煤中剩余固定碳, 使其着火燃烧; 通过半焦的工业分析可以看出, 半焦中挥发分有较大幅度减少, 因而其着火温度也就相应提高;

(2) 煤在气化时, 反应活性较高的物质首先参加反应, 随气化反应的进行而减少, 残留在半焦中的物质其反应活性都比较低, 因而不易被点燃;

(3) 煤颗粒在气化过程中逐渐形成一个灰壳, 灰分含量越高, 灰壳越厚。灰壳的存在有碍于氧分子的扩散, 使得灰壳内所包含的未燃尽炭粒表面氧浓度降低。此外, 灰壳还增加了环境气氛与未燃尽炭粒之间的传热热阻, 使得炭粒和环境气氛间的温差增大, 从而使得半焦不易点燃。



(a) TG 曲线图



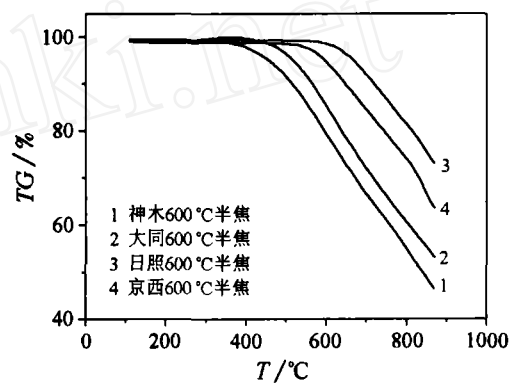
(b) DTG 曲线图

图 1 神木烟煤及其半焦着火特性曲线图

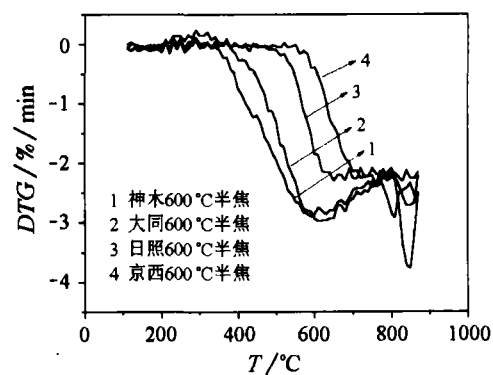
3.2 不同煤种制得半焦着火性能比较

图 2 所示分别为神木、大同、日照烟煤和京西无烟煤在相同实验条件下 (加热终温 600°C, 保温

30 min) 所制半焦 TG、DTG 曲线图。从图中可以看出, 不同煤种在相同实验条件下所制半焦其着火温度及 F_z 差别很大, 这主要是由于不同煤种所制得半焦其挥发分含量、固定碳含量、灰分含量及孔结构差别很大而引起。四种半焦着火温度由低到高的排列依次为: 神木 600°C 半焦 < 大同 600°C 半焦 < 日照 600°C 半焦 < 京西 600°C 半焦, 其相应的通用着火性能指数 F_z 由高到低的排列也相同。可见 F_z 与着火温度比较一致, 能够较好地反映试样着火性能, 根据试样的工业分析通过简单计算 F_z 即可以对试样的着火性能作出大致判断。



(a) TG 曲线图



(b) DTG 曲线图

图 2 不同煤种制得半焦着火特性曲线图

3.3 燃烧动力学参数

计算求得燃烧动力学参数列于表 2, 同时给出了拟合方程与实验数据的相关系数。由表可见, 拟合直线方程与实验数据的相关系数一般都大于 0.99, 说明了这一分析方法是可行的, 即对于所研究的烟煤和半焦试样均可用一级反应来描述。同时可看出, 对神木烟煤及其半焦, 随着制备温度增加, 燃烧活化能逐渐增加。由于煤中分为两大反应体系, 易反应体系气化速率远大于难反应体系的, 因此随着气化

反应的进行, 容易气化的部分先气化掉, 难反应的物质则残留在半焦中, 从而导致半焦燃烧活化能增加, 反应活性降低。神木、大同、日照烟煤和京西无烟煤在相同实验条件下所制得半焦活化能与频率因子相比则相差较大, 活化能最大的京西 600°C 半焦为最小的神木 600°C 半焦活化能的两倍还多, 这主要由于制备半焦所用煤种不同, 其物理化学性质则有很大差异, 由此导致所制得半焦挥发分、灰分含量及孔隙结构等差别较大, 反应活性也就大不相同。同时半焦的燃烧反应活性都比原煤的要低。因而半焦与原煤相比较, 确是一种难以着火燃尽的燃料, 为实现煤的部分气化燃烧系统集成优化, 提高煤的综合利用效率, 需要更深入系统地研究半焦的燃烧特性及燃烧动力学。

4 结 论

(1) 半焦性质与原煤相比有了较大差别, 半焦中由于 H、S 元素含量减少, 导致着火温度高于原煤

的, 其通用着火性能指标则小于原煤的, 是一种难以着火燃尽燃料。

(2) 同一煤种所制得半焦的活化能随制备温度上升而增加, 燃烧反应性降低。

(3) 不同煤种在相同条件下制得半焦燃烧特性由于挥发分、灰分及孔隙结构不同导致差别较大。

参 考 文 献

- [1] A Robertson, D Bonk. Effect of Pressure on Second-Generation PFB Combustion Plant. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1994, 116(2): 345-351
- [2] 王俊琪, 方梦祥, 黄军军, 等. 煤的部分空气气化联合循环发电系统特性研究. *能源工程*, 2004, 3: 1-4
- [3] 盛宏至, 刘典福, 魏小林, 等. 煤部分气化后生成半焦的特性. *燃烧科学与技术*, 2004, 10(2): 187-191
- [4] Kaljuvee T, Kuusik R, Trikkel A, et al. Behavior of Sulphur Compounds at Combustion of Oil Shale Semicoke. *Oil Shale*, 2003, 20(2): 113-125
- [5] 傅维标, 张恩仲. 煤焦非均相着火温度与煤种的通用关系及判别指标. *动力工程*, 1993, 13(3): 34-42