



煤部分气化后制得半焦的残余挥发分含量的预测

刘典福^①, 魏小林^{②*}, 盛宏至^②

① 安徽工业大学热能工程系, 马鞍山 243002;

② 中国科学院力学研究所, 北京 100190

* E-mail: xlwei@imech.ac.cn

收稿日期: 2011-03-25; 接受日期: 2011-07-21

中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KGCX2-YW-321)、国家自然科学基金(批准号: 50776099)和安徽省高校优秀青年人才基金(批准号: 2011SQRL031)资助

摘要 通过煤的部分气化制备了煤在不同加热终温下的半焦, 详细分析了原煤和不同半焦的干燥无灰基挥发分含量, 提出预测煤部分气化后生成半焦残余挥发分含量的新方法, 即采用两个燃料特性参数 FV 和 FC 来分别表征挥发分二次析出特征温度和完全析出时的特征温度, 这样根据原煤的工业分析和元素分析数据, 就可以简单可靠地预测不同加热终温下所制得半焦中的残余挥发分含量.

关键词
煤部分气化
半焦
挥发份含量

煤的部分气化燃烧集成优化技术作为一种比较先进的洁净煤利用技术, 在世界范围内引起广大研究人员的广泛注意^[1~3]. 该技术与现有的煤气化技术工艺路线相比较具有明显优势, 其核心思想是根据煤炭中不同组分在不同的热转化阶段化学反应特性各不相同的特点, 对煤炭中的挥发份、固定碳以及灰分实行综合分级转化利用, 从而可以大大提高煤炭的综合利用效率, 同时可以对煤炭所含有的硫、磷、氮、氯、汞等有害元素进行定向脱除, 使这些有害成分直接进入烟气中, 从而易于在后续的工艺流程中进行低成本的脱除. 中外研究者们对此进行了广泛深入研究^[4~7], 得到不少有益结论.

煤在加热过程中, 首先其中含有的水分会受热析出, 接着是挥发分的析出. 关于挥发分的析出速率、析出数量、析出成分以及析出规律等课题, 广大研究者已经进行了广泛而深入系统的研究, 得到一些有益的结果与规律, 可以用来指导工业上大规模利用煤炭热加工来制取其他原料或化工产品的实践.

如单一反应模型、双竞争反应模型、无穷平行反应模型、傅维镛等人所提出的通用模型以及 Solomon 的 FG-DVC 通用模型等^[8, 9].

为了指导实际生产, 文献中有一些将煤热解焦炭的挥发分、焦炭产率与加热温度或原煤工业分析数据关联分析的结果, 如在煤的缓慢加热热解(1~10°C/min)过程中, 原煤中挥发分的释放可以近似采用

Gregory-Littlejohn^[10]关系式来描述: $W_v = 3.162 \times \frac{10^9}{t^{3.914}}$,

式中 W_v 表示单位质量干燥无灰基原煤所释放出的挥发分, 此数值小于或等于同单位所测到的原来挥发分含量; t 为加热温度, °C. 这些实验结果主要是美国矿务局和澳大利亚的联邦科学和工业研究院在 7~18 英寸碳化罐中使用 500 多种煤进行实验的结果, 该公式主要适用于加热终温在 500°C 以上, 加热终温低于 500°C 时误差较大. 从该公式可以看出: 缓慢加热热解时煤中挥发分的释放主要与温度有关. 对于煤粉的快速热解(~10000 K/s 量级加热速率), 傅维镛教授^[8]

英文版发表信息: Liu D F, Wei X L, Sheng H Z. Prediction of remnant volatile matter in the semicokes from coal partial gasification. Sci China Tech Sci, 2011, 54: 3017-3021, doi: 10.1007/s11431-011-4537-3

认为虽然煤的挥发分最大产量与煤种、加热条件(加热速率和终温等)、煤粒尺寸等因素有关,但是计算煤粉热解的最大挥发分产量的经验公式仍然只主要与原煤的挥发分含量与加热温度有关。

半焦作为煤部分气化后的固体残留物,物理化学特性与原煤和焦炭相比较具有一定的特殊性质。其中仍然含有一定量的残余挥发分,尤其是挥发分含量高的烟煤在一定加热终温下所制得半焦其工业分析挥发分含量仍有 7%~8%左右,而不同加热终温所制得半焦中其残余挥发分含量则有较大不同。目前,对于半焦中残余挥发分含量以及性质的研究并不是很多,而半焦性质的深入研究对于半焦燃烧特性的研究具有决定性意义,因此需要深入系统的研究半焦中残余挥发分含量以及其性质。

为了考察不同煤种在不同加热终温下所制得半焦中残余挥发分含量与制备终温的关系,我们对在实验室中所制得半焦按照煤炭工业分析的国家标准进行了精确的工业分析,详细研究了半焦干燥无灰基挥发分含量与制备终温的关系。这里考查的对象主要是慢速加热或中等加热速率时挥发分的析出与加热终温的关系(加热速率一般不超过 600 K/min);对于快速加热或者闪速加热工况下(加热速率一般超过 1000 K/s)的应用需要进一步更多的实验数据验证,因为在这种加热速率下,挥发分的析出规律与慢速加热具有一定的差异。但在煤的部分气化过程中,由于加热方式以及加热热源的限制,加热速率一般属于中等加热速率,不属于快速加热。

1 实验部分

实验选用神木、大同、日照三种烟煤和京西无烟

煤为原料,每一煤种选取平均筛分粒径为 0.9~5.0 mm 的原煤样 40 g 左右放在小型固定床制焦炉中^[11],通入 N₂,以 15°C/min 的加热速率升温,待炉温达到设定的制备温度后停止加热,恒温保持 30 min 后冷却至室温,即制得试验所需半焦。随后将样品收集磨细,收集 50~80 目的样品作为试验所需试样。随后按照国家标准对原煤和所制得半焦进行了精确的工业分析和元素分析。表 1 所示为原煤与半焦工业分析数据,均为空气干燥基质量分数。

2 实验结果和讨论

煤的缓慢热解过程可以分为两个阶段^[12]:一次热解阶段释放出挥发分的主体,特别是煤焦油和高分子成分;二次热解阶段主要析出一些如 H₂ 等的轻分子成分,持续时间较长,可见煤的热解与原煤中的组成成分和加热温度密切相关。为了提出煤部分气化后生成半焦中残余挥发分含量的预测新方法,首先考察了原煤的工业分析与元素分析数据,引入以下两个燃料特性参数:燃料挥发特性参数 *FV* 和燃料焦炭特性参数 *FC*,其定义分别如下表达式所示:

$$FV = [C_{0daf} + 0.3S_{0daf} + 4 \times (H_{0daf} - O_{0daf} / 8)] \times \frac{V_{0daf}}{100}, \quad (1)$$

$$FC = [C_{0daf} + 4 \times (H_{0daf} - O_{0daf} / 8)] \times \frac{100 - V_{0daf}}{100}, \quad (2)$$

式中 C_{0daf} , H_{0daf} , O_{0daf} , S_{0daf} , V_{0daf} 分别表示原煤中干燥无灰基碳、氢、氧、硫元素含量和挥发分含量。其中燃料挥发特性参数 *FV* 代表了影响挥发分析出的燃料组分因素,可以用来表征原煤中的挥发分二次析出的特征温度,*FV* 数值越大,则挥发分的二次析出特征

表 1 原煤与半焦工业分析

Fuel	Rizhao	500°C	600°C	700°C	800°C	Beijing	500°C	600°C	700°C	800°C
<i>M</i> (%)	0.42	0.24	0.38	0.17	0.27	1.04	0.24	0.17	0.35	0.54
<i>A</i> (%)	20.31	21.14	22.08	22.81	23.62	24.74	25.87	26.15	26.24	26.58
<i>V</i> (%)	18.19	10.42	9.05	7.09	4.53	7.81	5.97	5.19	4.33	2.97
<i>FC</i> (%)	61.08	68.2	68.49	69.93	71.58	66.41	67.92	68.49	69.08	69.91
Fuel	Shenmu	500°C	600°C	700°C	800°C	Datong	500°C	600°C	700°C	800°C
<i>M</i> (%)	6.88	0.48	0.46	0.36	0.37	3.62	0.85	0.41	0.32	0.53
<i>A</i> (%)	8.53	10.96	11.72	12.36	13.05	16.09	19.88	20.58	21.58	21.78
<i>V</i> (%)	27.6	15.18	12.47	9.76	5.68	26.48	10.27	9.45	6.21	5.22
<i>FC</i> (%)	56.99	73.38	75.35	77.52	80.9	53.81	69.00	69.56	71.89	72.47

温度越低. 同样地, 采用燃料焦炭特性参数 FC 来表征原煤中挥发分完全析出时所对应的特征温度, FC 数值越大, 则表明原煤中挥发分完全析出时所对应的特征温度就越高.

同时定义 t_s 为原煤中挥发分的二次析出特征温度, 此处假定 $V_{daf}=1/3V_{0daf}$ 时所对应的加热终温为挥发分的二次析出特征温度, 整理所得实验数据如图 1 所示. 由图 1 可以得到挥发分二次析出特征温度 t_s 与燃料挥发特性参数 FV 之间有如下线性关系:

$$t_s = 1008.31 - 14.74 \times FV. \quad (3)$$

定义 t_m 为原煤中挥发分完全析出时所对应的特征温度, 此处假定 $V_{daf}=0$ 时所对应的温度为原煤中的挥发分完全析出时对应的特征温度, 整理所得实验数据如图 2 所示. 由图 2 可以得到 t_m 与燃料焦炭特性

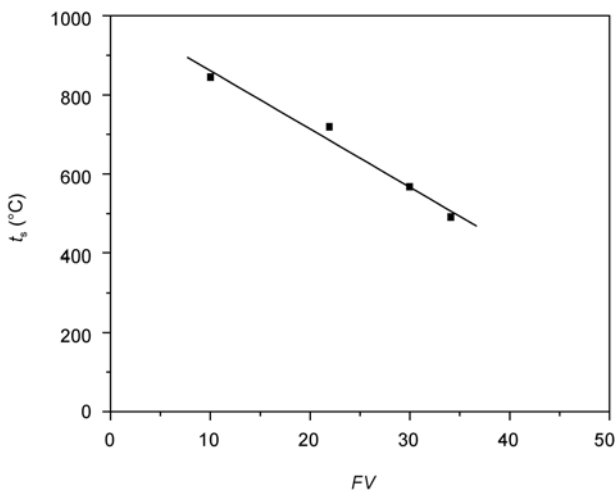


图 1 t_s 与 FV 之间关系图

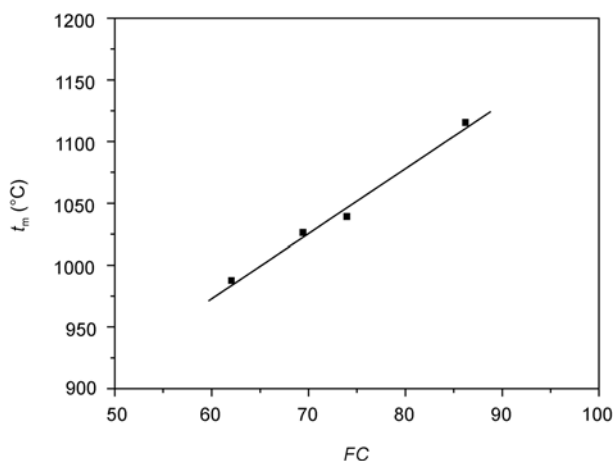


图 2 t_m 与 FC 之间关系图

参数 FC 之间有如下线性关系:

$$t_m = 657.4403 + 5.2563 \times FC. \quad (4)$$

这样, 将原煤的工业分析和元素分析数据代入 (1)与(2)式就可以得到燃料的挥发特性参数 FV 和燃料的焦炭特性参数 FC , 然后通过(3)与(4)式就可以计算得到表征煤中挥发分二次析出的特征温度 t_s 以及挥发分完全析出时的特征温度 t_m . 可以看出, 在提出的预测煤部分气化后生成半焦残余挥发分含量的新方法中, 引入挥发特性参数 FV 和燃料的焦炭特性参数 FC 是因为充分考虑了挥发分析出的两个阶段, FV 代表了挥发分二次析出的起始点, FC 代表了挥发分析出的结束点, 而这两个点显然是与煤种有关(公式中用煤的组成成分来体现), 因此这两个特性参数就必然与代表挥发分析出量的两个特征温度 t_s 和 t_m 密切相关. 当将这两个特性参数 FV 和 FC 与实验得到的特征温度 t_s 和 t_m 关联分析后, 发现两者都呈现良好的线性关系, 这给接下来的半焦残余挥发分含量的预测分析带来了很大方便, 同时也暗示当预测半焦残余挥发分时, 采用挥发分二次析出过程的关键参数进行分析可能具有一定的煤种通用性.

$$\text{最后引入两个无量纲参数: } y_v = \frac{V_{daf}}{V_{0daf}}, \quad \theta = \frac{t_m - t}{t_m - t_s},$$

通过整理相关实验数据, 发现 y_v 与 θ 具有如下良好的线性关系:

$$y_v = 0.0091 + 33.3177\theta, \quad (5)$$

其中, V_{daf} 为加热终温为 t °C 时所制得半焦中干燥无灰基挥发分含量, %; V_{0daf} 为原煤中干燥无灰基挥发分含量, %; t 为制备半焦时的加热终温, °C; t_s 为挥发分二次析出的特征温度, °C; t_m 为原煤中挥发分完全析出时对应的加热终温, °C; θ 为无量纲温度参数.

可见, 通过原煤的工业分析与元素分析数据得到 t_s 和 t_m 后, 通过公式(5), 即可计算得到加热终温为 t 时所制得半焦中干燥无灰基挥发分含量, 这种方法为煤部分气化的半焦残余挥发分预测提供了简单可靠的手段. 该公式主要适用于慢速加热或中等加热速率且加热终温高于 500°C 的条件, 对于快速加热或闪速加热(如煤粉炉中煤粉热解)时煤焦的残余挥发分析出尚需要进一步实验验证. 由于煤部分气化时的加热条件一般属于慢速加热或中等加热速率, 而且加热终温通常都高于 500°C, 因此(5)式适合于预测不同煤种部分气化后残余半焦中的残余挥发分含量.

图 3 所示为在实验室中使用神木、大同、日照三种烟煤与京西无烟煤分别在小型固定床中氮气气氛下, 以 15°C/min 的加热速率分别在 500°C, 600°C, 700°C, 800°C 的加热终温下所制得半焦其 y_v 值与 θ 值之间关系. 从图中可以看出, y_v 值与 θ 值之间具有良好的线性关系, 拟合所得直线的线性相关系数为 0.9968.

图 4 所示为实验所制得半焦及各种文献资料中所查到的半焦 y_v 值与 θ 值之间的关系. 由图 4 可见, 不

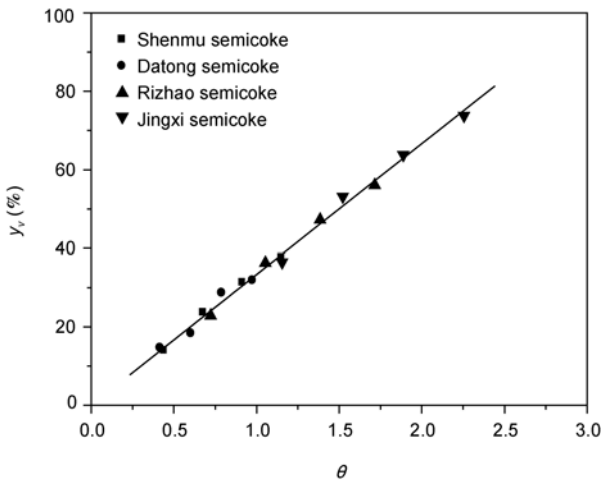


图 3 实验所得半焦 y_v 值与 θ 值之间的关系

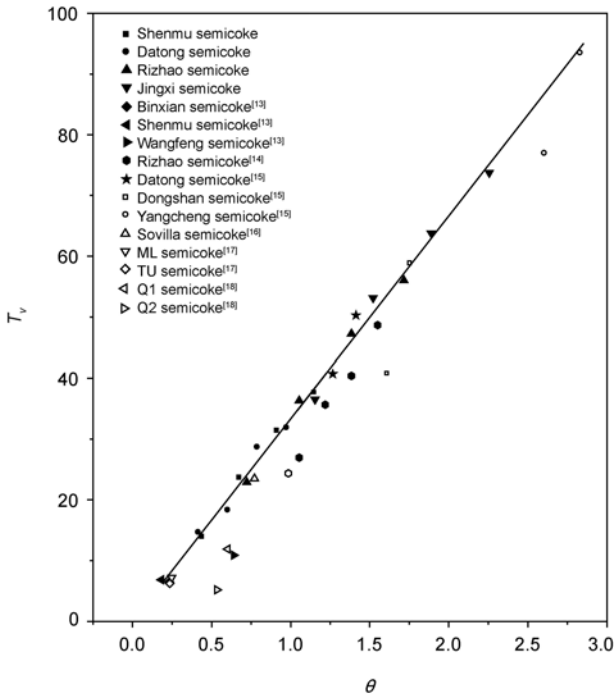


图 4 (5)式的验证

同煤种所制得半焦其 y_v 值与 θ 值均位于拟合直线附近, 这说明不同煤种在相同制备方法下所制得半焦其 y_v 值与 θ 值均具有良好的线性关系. 其中文献[13]中的半焦分别是神木、彬县、王封原煤在小型固定床中氮气气氛下, 以 10°C/min 的加热速率在 900°C 的加热终温下所制得半焦其 y_v 值与 θ 值之间关系, 由于其加热终温较高, 所制得半焦中其残余挥发分含量相当低; 文献[14]中的半焦是在马弗炉中, 将日照烟煤置于隔绝空气的带盖坩埚中在 550°C, 600°C, 650°C, 700°C 的加热终温下所制得半焦其 y_v 值与 θ 值之间关系, 由于马弗炉中制备半焦, 加热速率较快, 因而所制得半焦中残余挥发分普遍较低; 文献[15]中的半焦分别是神木、大同、东山、阳城原煤在筒状高压反应釜中在氩气气氛下, 在 500°C, 550°C 的加热终温下所制得半焦其 y_v 值与 θ 值之间关系, 可以看出阳城无烟煤所制得半焦其 y_v 值明显高于其他煤中所制得半焦, 这是由于阳城无烟煤中所含挥发分较少 (工业分析表明其 $V_{daf}=6.98\%$), 因而在加热过程中能够析出的挥发分也就很少的缘故; 文献[16]中的半焦是西班牙的 Sovilla 半无烟煤在氮气气氛下, 以 60°C/min 的加热速率在 850°C 的加热终温下所制得半焦其 y_v 值与 θ 值之间关系; 文献[17, 18]中的半焦分别是西班牙 ML、TU 烟煤、美国 Q1 炼焦煤、澳大利亚 Q2 炼焦煤在氮气气氛下, 以 60°C/min 的加热速率在 850°C 的加热终温下所制得半焦其 y_v 值与 θ 值之间关系. 从图中可以看出, 不同作者使用相似的制备方法所制得半焦其 y_v 值与 θ 值之间均具有很好的线性关系, 从而说明该公式具有较广的适用性, 不仅适合于中国煤种, 同时也适合国外的各种煤种.

3 结论

通过对原煤及其在不同加热终温下所制得半焦中干燥无灰基挥发分含量的分析研究, 提出了预测半焦残余挥发分含量的新方法, 即引入两个燃料特性参数: 燃料挥发特性参数 FV 和燃料焦炭特性参数 FC 来分别表征挥发分二次析出的特征温度 t_s 和挥发分完全析出时所对应的特征温度 t_m . 通过煤的工业分析与元素分析数据即可以计算得到 t_s 和 t_m . 通过(5)式, 即可预测不同加热终温时所制得半焦中干燥无灰基挥发分的含量, 同时通过对文献资料的验证, 发现该公式具有一定的适用性.

参考文献

- 1 Xu G, Murakami T, Suda T, et al. The superior technical choice for dual fluidized bed gasification. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(8): 2281–2286
- 2 Xiong R, Dong L, Yu J, et al. Fundamentals of coal topping gasification: Characterization of pyrolysis topping in a fluidized bed reactor. *Fuel Process Technol*, 2010, 91(8): 810–817
- 3 Guan G, Fushimi C, Tsutsumi A, et al. High-density circulating fluidized bed gasifier for advanced IGCC/IGFC—Advantages and challenges. *Particuology*, 2010, 8(6): 602–606
- 4 李乾军, 章名耀, 施爱阳, 等. 加压喷动流化床煤部分气化试验. *东南大学学报(自然科学版)*, 2006, 36: 764–768
- 5 李乾军, 章名耀, 蒋斌. 温度和压力对加压喷动流化床煤部分气化的影响. *锅炉技术*, 2010, 41: 10–13
- 6 Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H, et al. Pressure effect on char combustion in different rate-control zones: Initial rate expression. *Chem Eng Sci*, 2000, 55(1): 43–50
- 7 江鸿, 金晶, 郝小红, 等. 气流床气化炉煤粉部分气化特性的研究. *煤炭转化*, 2010, 33: 29–33
- 8 傅维镛. 煤燃烧理论及其宏观通用规律. 北京: 清华大学出版社, 2003. 1–50
- 9 Zhao Y X, Serio M A, Solomon P R. A general model for devolatilization of large coal particles. *Proceedings of 26th Symposium (International) on Combustion, Vols 1 & 2*. Pittsburgh: Combustion Institute in Pittsburgh, 1996. 3145–3151
- 10 Gregory D R, Littlejohn R F. *BCURA Month Bull*. Cheltenham: BCURA, 1965. 173–180
- 11 刘典福. 煤部分气化产生半焦燃烧特性的实验研究. 北京: 中国科学院力学研究所, 2007. 42–43
- 12 Field M A, Gill D W, Morgen B B, et al. *Combustion of Pulverized Coal*. Leatherhead: Institute of Energy, BCURA, 1983. 120–137
- 13 向银花. 煤部分气化、燃烧集成系统的基础研究. 山西: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2002. 32–33
- 14 黄南. 半焦的燃烧特性研究. 北京: 中国科学院力学研究所, 2002. 16–17
- 15 谢克昌. 煤的结构与反应性. 北京: 科学出版社, 2002. 270–282
- 16 Ruiz B, Para J B, Pajares J A, et al. Study of porous development in pyrolysis chars obtained from a low-volatile coal. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2001, 58-59: 873–886
- 17 Pis J J, Centeno T A, Mahamud M, et al. Preparation of active carbons from coal Part I. Oxidation of coal. *Fuel Process Technol*, 1996, 47(2): 119–138
- 18 Pis J J, Mahamud M, Para J B, et al. Preparation of active carbons from coal Part II. Carbonisation of oxidised coal. *Fuel Process Technol*, 1997, 50(2-3): 249–260