

文章编号 : 0253-2409(2006)02-0245-04

煤液化残渣与褐煤混煤燃烧特性的实验研究

方磊, 周俊虎, 周志军, 刘建忠, 岑可法

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江杭州 310027)

关键词: 煤液化残渣; 褐煤; 混煤; 燃烧特性; 热重试验

中图分类号: TQ534 文献标识码: A

Combustion performance of the blend of lignite and residues of coal liquefaction in thermal-balance

FANG Lei, ZHOU Jun-hu, ZHOU Zhi-jun, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The combustion performance of the blend of lignite and residue from Shenhua coal liquefaction was studied. It is found that the DTG plot for the combustion of residue of coal liquefaction has three characteristic peaks, while the DTG plot of lignite combustion has one characteristic peak. With the decreasing of the blending ratio of coal liquefaction residue to lignite the three characteristic peaks become faintness. The combustion activation energies of blended coals are calculated. Compared with the blended coals, the coal liquefaction residue has the biggest activation energy, but the lignite has the lowest one. With the blending ratio decreasing the activation energy and ignite temperature of blends decrease slightly. The maximum weight loss rate DTG_{max} for coal liquefaction residue is bigger than that for lignite.

Key words: residue of coal liquefaction; lignite; blended coal; combustion performance; thermal-balance

煤液化是提高煤炭资源利用率、减轻燃煤污染的有效途径^[1]。在煤液化工艺过程中,煤液化残渣的主体是由液化原料煤中未转化的煤有机体、无机矿物质以及外加的液化催化剂组成,是一种高炭、高灰和高硫的物质,在某些工艺中会占到液化原煤总量的30%左右,如此多的残渣量对液化过程的热效率和经济性所产生的影响是不可低估的^[2]。液化残渣残留催化剂对其挥发分测定的影响以及制氢方面的研究已有文献报道^[3-4],但关于煤液化残渣燃烧特性的研究报道并不多见^[5-6]。本文在前期工作的基础上^[6-7]采用TGA技术研究了神华集团煤液化残渣与褐煤混煤的着火特性及燃烧特性,并讨论了掺混比对着火及其燃烧的影响规律,给出了煤液化残渣的燃烧特征参数,为发展中国煤液化残渣的

燃烧技术提供基础。

1 实验部分

采用神华集团的煤液化残渣(CLR)和一种挥发分比较高的风水沟褐煤(Fengshuigou)进行混烧试验,样品为空气干燥基,粒径200目。将煤液化残渣跟风水沟煤按质量比3:1、1:1、1:3配制制成三种混煤,其中煤液化残渣和风水沟煤的工业分析和元素分析见表1。煤液化残渣的发热量比较高,水分极少,灰分约20%。

热解试验采用TGA/SDTA 851热失重分析仪。试验条件为样品30mg,升温速率25℃/min,空气流量40mL/min,初始温度50℃,终态温度为1000℃,终温处恒温5min。

表1 样品的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and calorific value of samples

Sample	Proximate analysis				Ultimate analysis					$Q_{net,d}$ /MJ·kg ⁻¹
	M	V	A	FC	$w_{ad}/\%$ C	H	O	N	S	
CLR	-	44.76	17.55	37.69	74.36	4.00	0.10	1.10	2.89	32 476
Fengshuigou	9.11	31.46	20.59	38.83	50.44	2.63	15.81	0.8	0.62	18 856

收稿日期: 2005-04-12; 修回日期: 2005-11-09。

联系作者: 周俊虎, Tel: 0571-87951153, E-mail: enejhzhou@public.zju.edu.cn。

作者简介: 方磊(1979-)男,汉族,山东枣庄人,博士研究生,目前主要从事煤液化残渣清洁利用的研究。E-mail: founlay@yahoo.com.cn。

2 结果与讨论

2.1 热重分析曲线 干燥、破碎后的煤液化残渣、风水沟煤及其混煤在热重分析仪中燃烧的 TG、DTG 曲线见图 1 ~ 图 5。一般煤样的燃烧过程分为两个阶段,表现在 DTG 曲线上有一条过渡比较平滑的下降和上升曲线。但煤液化残渣的 TG、DTG 燃烧曲线(图 1)则相对比较曲折,对 DTG 曲线来说,

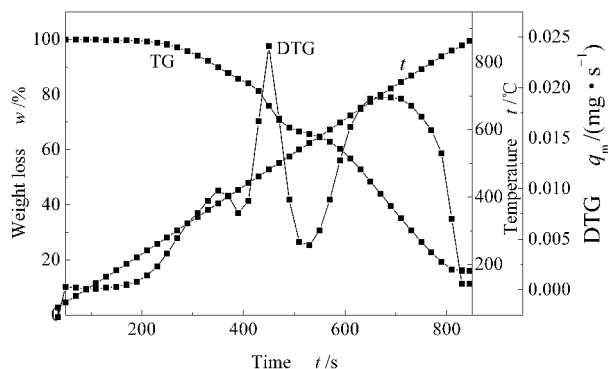


图 1 煤液化残渣的 TG、DTG 谱图
Figure 1 TG and DTG curves of CLR

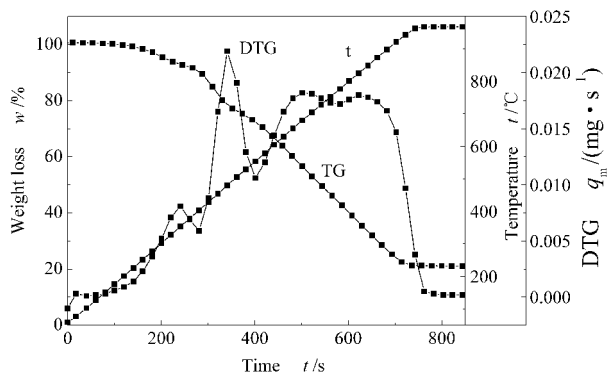


图 2 煤液化残渣:风水沟煤为3:1时的 TG、DTG 谱图
Figure 2 TG and DTG curves of sample of CLR:Fengshuigou = 3:1

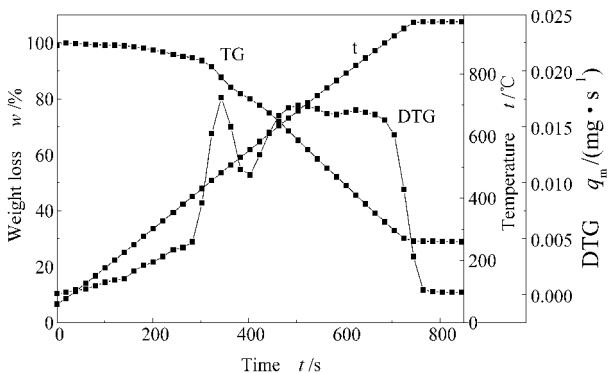


图 3 煤液化残渣:风水沟煤为1:1时的 TG、DTG 谱图
Figure 3 TG and DTG curves of sample of CLR:Fengshuigou = 1:1

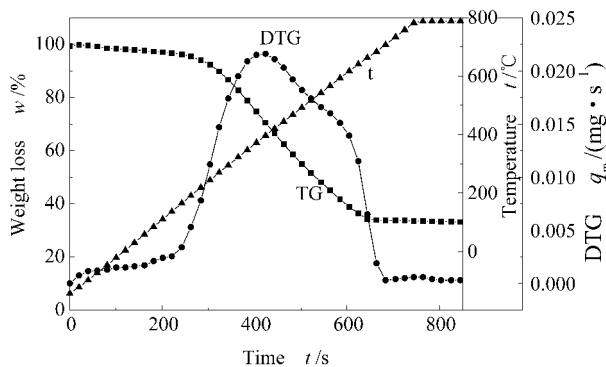


图 4 煤液化残渣:风水沟煤为1:3时的 TG、DTG 谱图
Figure 4 TG and DTG curves of sample of CLR:Fengshuigou = 1:3

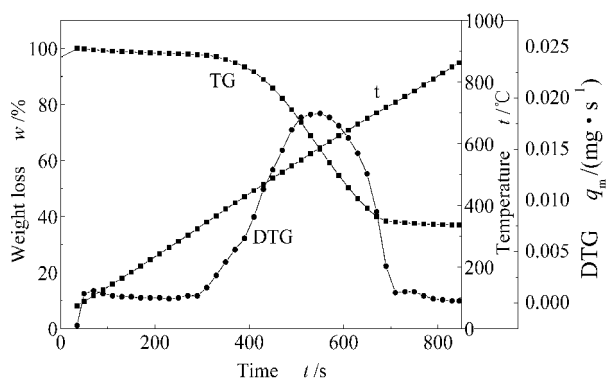


图 5 风水沟煤燃烧时的 TG、DTG 谱图
Figure 5 TG and DTG curves of Fengshuigou

曲线在 381 °C、480 °C、702 °C 有三个明显的波峰,前两个波峰是由于前期挥发分燃烧强度大造成的,第三个波峰是由后期焦炭燃烧剧烈造成的。对于风水沟煤来说,在 DTG 曲线(图 5)上只有一个大的尖峰区域。从图 2 ~ 图 4 中可以看出,随着混煤中液化残渣的减少,表现在 DTG 图上的三波峰结构逐渐减小,当液化残渣的质量分数为 25% 时,在 DTG 曲线(图 4)上只有一个大的尖峰区域。

2.2 燃烧动力学参数计算 燃烧的反应速度是升温速率、温度及热解产物质量的函数,根据阿累尼乌斯定律有:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= k \cdot f(\alpha) \cdot f(p_{O_2}) \\ &= k_0 \exp[-E/(RT)] \cdot f(\alpha) \cdot f(p_{O_2}) \quad (1) \\ f(\alpha) &= (1 - \alpha)^n \quad (2) \end{aligned}$$

式中 α —已燃烧的可燃物份额 $\alpha = \frac{w_o - w_t}{w_o - w_\infty}$, w_o 为可燃质在反应前的初始质量, w_t 为反应进行到 t 时刻的可燃质质量, w_∞ 为反应结束后残留物的质量; k_0 —频率因子; E —反应活化能, kJ/mol; R —气体

常数 $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$, 其值为 $8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$; t —时间, s ; T —反应温度, K ; n —反应级数; $f(\alpha)$ —与煤反应份额有关的函数; $f(p_{\text{O}_2})$ —与氧分压有关的函数。

对于热重燃烧试验, 将程序升温速率作为煤样燃烧过程的升温速率, 令 φ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 为升温速率, T 随时间的依变关系为线性关系 $T = T_0 + \varphi t$ 。由于煤样是在流动空气中燃烧, 燃烧过程中氧气分压基本不变, 因此 $f(p_{\text{O}_2})$ 为一常数, 取 $n = 1$, 式(1)简化得式(3):

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

通常式(3)右边第一项可近似看作常数, 因此 $\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $1/T$ 作图可得一直线, 直线的斜率为 $-E/R$, 求出直线的斜率, 即可求出煤样燃烧反应的活化能。不同煤样的线性拟合曲线的相关系数以及活化能见表 2。表 2 中所有试样的线性拟合曲线的相关系数均接近 1, 可见利用一级反应描述混煤的燃烧过程是基本正确的。

表 2 煤样的动力学参数

Table 2 Dynamic parameters of samples

Sample	Correlative coefficient	Active energy $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CLR	0.972 1	142.23
CLR: Fengshuigou = 3:1	0.994 5	136.86
CLR: Fengshuigou = 1:1	0.995 5	129.00
CLR: Fengshuigou = 1:3	0.996 9	125.80
Fengshuigou	0.983 1	85.33

2.3 混煤的着火特性特性 从图 1~图 5 可以看出, 最初的 DTG 曲线有增长趋势, 这是由于表观增重引起的。煤着火特性温度 t_i 的定义示意图见文献 [8], 即首先通过 DTG 曲线的峰值点 A 作垂线与 TG 曲线的明显失重段交于点 B, 然后过 B 点作 TG 曲线的切线与 TG 初始水平段的延长线交于一点 C, 最后过 C 点作垂线与 X 轴交于一点, 则该点所对应的温度定义为着火特性温度 t_i ; 同时, 该温度对应的时间定义为着火时间。

燃烧动力学参数是描述煤与氧反应性能最重要的参数。活化能是描述反应物的分子由初始稳定状态变为活化分子所需要的吸收能量, 是重要的燃烧动力学参数。从表 2 可以看出, 煤液化残渣的活化能最大, 风水沟煤的最小。这说明风水沟煤由初始状态达到活化状态所需能量较小, 着火温度低, 煤液

化残渣由初始状态到活化状态需吸收较多能量, 因此着火温度高。图 6 为试样着火温度曲线。从图 6 中可以看出, 煤液化残渣的着火温度为 421°C , 比风水沟煤高出近 100°C 。

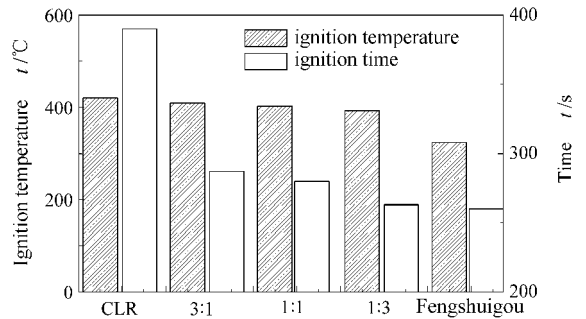


图 6 试样的着火温度与相应时间关系
Figure 6 Samples' ignition temperature and corresponding time

对于煤液化残渣与风水沟煤的掺烧, 从表 2 可以看出, 随着煤液化残渣比例的降低, 活化能逐渐降低。从图 6 可以看出, 三种不同的混煤着火温度比较接近, 都在 400°C 左右, 随着煤液化残渣质量分数的降低, 着火温度的降低幅度不是很大。虽然从表 1 中可以看出, 煤液化残渣的挥发分质量分数比风水沟煤高, 但是煤液化残渣经过原煤液化后形成了键能比较高的结构, 热解析出挥发分需要断裂键较多, 键能较大, 因此挥发分析出温度较大, 着火温度也较高。从图 6 中还可以看出, 煤液化残渣的着火时间相比其他煤样是最迟的, 随着煤液化残渣质量分数的降低, 着火时间有少许缩短。

放热峰宽 (DTA 曲线开始上升温度与下降中止时的温度差为放热峰宽) 也能够反映煤在着火后燃

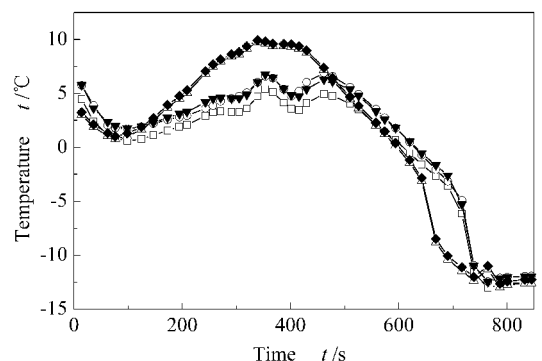


图 7 煤样的 DTA 曲线

Figure 7 DTA curves of samples

- ▼ CLR; □ CLR: Fengshuigou = 3:1;
- CLR: Fengshuigou = 1:1; △ CLR: Fengshuigou = 1:3;
- ◆ Fengshuigou

烧速度。放热峰宽越小,煤从开始燃烧到燃尽所需要的时间越短,燃烧稳定性与燃尽性越好^[9]。图7是煤样的DTA曲线。从图7可以看出,各煤样的放热峰宽比较相近,随着煤液化残渣比例的减少,放热峰宽的变化幅度不大,这说明掺混燃烧对放热峰宽的影响不大。

2.4 混煤的燃烧特性 在燃烧过程中,煤在着火后燃烧速率越高,越容易形成较高的燃烧温度,燃烧越稳定,在一定的停留时间内煤燃尽程度也越高。在热重实验中,着火后的最大失重速率反映了煤的燃烧速度。由图1~图5可见,煤液化残渣的最大失重速率最大,风水沟煤最小,其他混煤随着煤液化

残渣质量分数的降低,最大失重速率有逐渐降低,但降低幅度不是很明显。

3 结 语

煤液化残渣燃烧时DTG曲线呈三峰结构,褐煤燃烧时DTG曲线呈单峰结构,随着掺混比的降低从三峰结构逐渐过渡到单峰结构。单一煤种燃烧时煤液化残渣的活化能最大,着火温度最高,褐煤的活化能最小,着火温度最低,随着掺混比的降低,活化能、着火温度逐渐降低,但降低幅度较小。燃烧时煤液化残渣的最大失重速率最大,褐煤最小,掺混比对最大失重速率的影响不明显。

参考文献:

- [1] 魏贤勇,宗志敏,秦志宏,陈菴. 煤液化化学[M]. 北京:科学出版社,2002. 1-5.
(WEI Xian-yong, ZONG Zhi-min, QIN Hong-zhi, CHEN Chong. Coal liquefaction chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2002. 1-5.)
- [2] HIRANO K. Outline of NEDOL coal liquefaction process development (pilot plant program) [J]. Fuel Process Technol, 2000, 62(2-3): 109-110.
- [3] 崔洪,杨建丽,刘振宇,毕继诚. 煤直接液化残渣的性质与气化制氢[J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 15-20.
(CUI Hong, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu, BI Ji-cheng. Coal liquefaction residue and its gasification for hydrogen[J]. Coal Conversion, 2001, 24(1): 15-20.)
- [4] 崔洪,杨建丽,刘振宇,毕继诚. 煤液化残渣中残留催化剂对其挥发分测定的影响[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(3): 228-231.
(CUI Hong, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu, BI Ji-cheng. Effects of remaining catalyst on volatile matter measurement of coal hydrogenation residue[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(3): 228-231.)
- [5] 王鹏,步学朋,忻仕河,邓一英. 煤直接液化残渣热解特性研究[J]. 煤化工, 2005, (4): 20-23.
(WANG Peng, BU Xue-peng, XIN Shi-he, DENG Yi-ying. Study on the pyrolysis characteristics of coal liquefaction residues[J]. Coal Chemical Industry, 2005, (4): 20-23.)
- [6] 周俊虎,方磊,程军,刘建忠,周志军,岑可法. 煤液化残渣与生物质混合燃烧过程中硫污染物动态排放特性研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(5): 626-629.
(ZHOU Jun-hu, FANG Lei, CHEN Jun, LIU Jian-zhong, ZHOU Zhi-jun, CEN Ke-fa. Dynamic sulfur emission from combustion of blends of coal liquefaction residue and biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(5): 626-629.)
- [7] 周俊虎,平传娟,杨卫娟,刘建忠,程军,岑可法. 用热重红外光谱联用技术研究混煤热解特性[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(6): 658-662.
(ZHOU Jun-hu, PING Chuan-juan, YANG Wei-juan, LIU Jian-zhong, CHENG Jun, CEN Ke-fa. Experimental study on the pyrolysis characteristic of coal blends using TGA-FTIR[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(6): 658-662.)
- [8] CHENG Jun, ZHOU Jun-hu, CAO Xin-yu, CEN Ke-fa. The combustion characteristics of lignite blends[J]. Journal of Coal Science & Engineering (煤炭学报:英文版), 2000, 6(1): 57-62.
- [9] 高正阳,方立军,周健,阎维平. 混煤燃烧特性的热重试验研究[J]. 动力工程, 2002, 22(3): 1764-1767.
(GAO Zheng-yang, FANG Li-jun, ZHOU Jian, YAN Wei-ping. Research on the combustion performance of blended coal in thermal-balance [J]. Power Engineering, 2002, 22(3): 1764-1767.)