

煤拔头烟煤焦的物质组成及碳结构

申春梅¹, 吴少华¹, 林伟刚², 宋文立²

(1. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 15001;

2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190)

摘 要: 以 3 种粒径大同烟煤 (DT60、DT80、DT100) 为原料, 在喷动载流床上分别制备了 4 种热解温度 (550、650、750 和 850 ℃) 的拔头半焦, 采用工业分析、红外光谱分析以及 X 射线衍射分析法对拔头半焦的物质组成和碳结构进行了测试。结果表明, 拔头半焦的物质组成和碳结构与原煤热解度 (D_V) 有关。 D_V 随热解温度、升温速率和停留时间增加而增加, 不同粒径原煤在同一热解温度下的 D_V 大小排序基本为 $D_{V,DT60} > D_{V,DT100} > D_{V,DT80}$; 拔头半焦的挥发分含量随 D_V 升高而降低, 燃料比随 D_V 升高而升高; 对大同烟煤, 在 D_V 大于 0.55 时, 芳香结构有明显缩聚反应, 半焦碳结构也出现明显有序化现象。

关 键 词: 原煤热解度; 煤拔头半焦; 物质组成; 半焦碳结构

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

引 言

我国是富煤少油气国家, 随着对进口石油依赖程度的提高, 液体燃料短缺已成为制约经济持续快速发展的重要因素^[1], 因此如何高效清洁地利用丰富的煤炭资源生产清洁油品、合成燃料以及化学品, 已是能源领域的重大课题。目前已有多种技术被提出并得到发展^[2]。中科院过程所郭慕孙院士提出的煤拔头技术^[3], 采用中低温快速热解的方式, 从烟煤、褐煤中提取油气, 剩余的固体半焦再用于燃烧, 该技术已成功与循环流化床锅炉结合^[4-5]。为拓宽煤拔头工艺应用前景, 煤拔头工艺与粉煤锅炉燃烧相集成的方案被提出, 对于该方案, 煤拔头半焦的燃烧反应性应是基础性研究, 因为在粉煤燃烧发电机组运行过程中, 燃煤设备与燃料特性的相适应非常重要^[7]。

而煤和煤焦的反应性与其物理结构、化学组成密切相关^[8-15], 因此, 考察煤拔头半焦的物质组成

与碳结构, 对深入认识其燃烧反应性具有重要意义, 并有助于进一步阐明拔头工艺条件与拔头半焦燃烧反应性之间的关系及作用机理。

本研究对 3 种不同粒径的大同烟煤在煤拔头热解的 4 种温度下所得半焦的物质组成和碳结构进行分析。首先给出一个原煤热解度的定义, 将热解条件 (热解温度、原煤粒径) 对拔头半焦物质组成和碳结构的影响, 统一成这些热解条件对原煤热解度的影响, 再进而分析原煤热解度与半焦物质组成和碳结构之间的关系。

1 实验方法

1.1 样品制备

热解实验所用煤样为大同烟煤 (DT)。首先将煤样分别破碎至 60、80 和 100 目 (245、198 和 145 μm) 以下, 得到 3 种粒径的大同烟煤, 分别记作 DT60、DT80 和 DT100, 煤样的工业分析和元素分析如表 1 所示。3 种粒径原煤的粒径分布 (由震动套筛法获得) 如图 1 所示。

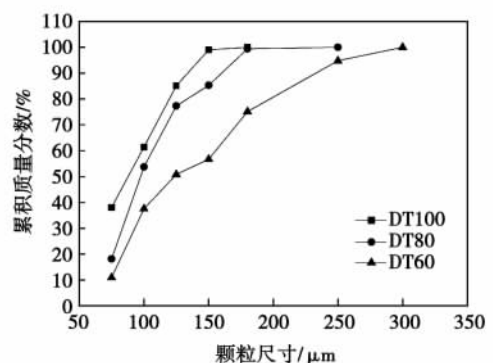


图 1 3 种粒径原煤粒径分布

收稿日期: 2010-04-20; 修订日期: 2010-05-10

基金项目: 国家 863 计划基金资助项目 (2006AA05Z312)

作者简介: 申春梅 (1981-), 女, 河南永城人, 哈尔滨工业大学博士研究生。

表 1 大同烟煤煤质分析

工业分析/%				元素分析/%			
M _{ad}	V _d	A _d	FC _d	C _d	H _d	N _d	S _d
4.70	29.44	14.01	56.55	68.30	3.60	0.72	1.52

为模拟煤拔头工艺的快速热解条件,采用喷动载流床热解装置制备拔头半焦,该装置结构如图 2 所示,该装置的详细介绍及热解实验步骤参见文献 [16]。根据煤拔头工艺对热解温度的要求 [17],分别在 550、650、750 和 850 °C 4 个温度下制备半焦。所得半焦如无特别说明都统一表示成 DTX, Y 的格式,其中 DT 代表大同烟煤, X 代表原煤粒径 (60、80 和 100 目), Y 代表热解温度 (550、650、750 和 850 °C)。

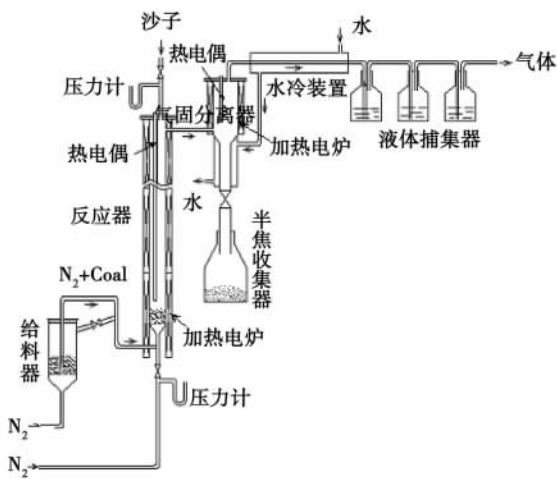


图 2 喷动载流床热解装置 [18]

1.2 半焦样品的物质组成及碳结构测试

半焦的工业分析按照 GB/T 212-2001 规定的方法进行测试。半焦和原煤的碳结构使用荷兰 PANalytical 公司产的 X'Pert MPD Pro 型 X 射线分析仪进行测试,该仪器采用 Cu-K α 靶辐射,波长为 1.54×10^{-6} m,管电压 60 kV,电流强度 300 mA,扫描范围 $10 \sim 90^\circ (2\theta)$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

半焦和原煤的红外光谱图使用 Bruker EQUINOX 55 型傅里叶红外光谱仪获得,测试条件为:分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32,扫描范围 $400 \sim 2\,000 \text{ cm}^{-1}$,详细测试步骤参见文献 [16]。

2 结果与讨论

2.1 原煤热解度定义

拔头半焦作为煤粉中低温快速热解的产物,其

物质组成与碳结构及挥发分的析出程度有很大关系,本研究将原煤热解度 (D_V) 定义为:原煤热解过程中挥发分含量的减少量与原煤挥发分含量的比值,描述挥发分的析出程度。

根据灰平衡,产生 1 g 半焦所需的原煤质量 ($m_{\text{coal},1}$) 可计算为:

$$m_{\text{coal},1} = \frac{A_d^{\text{char}}}{A_d^{\text{coal}}} \quad (1)$$

式中: A_d^{char} 、 A_d^{coal} —半焦和原煤的干燥基灰分含量。

假设 $m_{\text{coal},1}$ g 原煤热解产生 1 g 半焦后剩余的挥发分含量为对半焦进行工业分析所得的挥发分含量,则原煤热解度可计算为:

$$D_V = \frac{m_{\text{coal},1} \times V_d^{\text{coal}} - 1 \times V_d^{\text{char}}}{m_{\text{coal},1} \times V_d^{\text{coal}}} \quad (2)$$

式中: V_d^{char} 、 V_d^{coal} —半焦和原煤的干燥基挥发分含量。

将式 (1) 代入式 (2) 得:

$$D_V = 1 - \frac{A_d^{\text{coal}}}{A_d^{\text{char}}} \cdot \frac{V_d^{\text{char}}}{V_d^{\text{coal}}} \quad (3)$$

2.2 热解温度及原煤粒径的影响

3 种粒径原煤热解度随热解温度的变化关系如图 3 所示。由图可知,同一粒径原煤的 D_V 随热解温度升高而升高,根据 D_V 的定义可知,原煤热解过程中析出的挥发分量随热解温度升高而增加,这与已有研究结果一致 [18]。同时,在同一热解温度下,3 种粒径原煤的 D_V 大小排序基本都是 $D_{V,\text{DT60}} > D_{V,\text{DT100}} > D_{V,\text{DT80}}$,这是加热速率和停留时间两个因素的相互竞争作用的结果。对于喷动载流床热解装置,在同一热解温度下,载气流量相同时,原煤粒径对加热速率和停留时间都有影响,颗粒较大时加热速率较低,但停留时间较长;颗粒粒径较小时,加热速率较大,但停留时间较短 [16]。

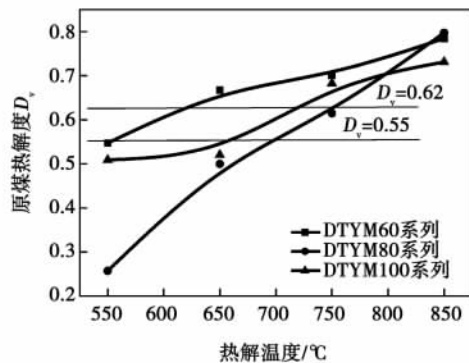


图 3 D_V 随热解温度的变化

2.3 原煤热解度与挥发分及燃料比的关系

图 4 和图 5 分别给出了原煤及其半焦的干燥基挥发分含量和燃料比, 两图中 Char_n 代表热解温度 *n* 下的半焦。由图可知, 同一粒径原煤拔头半焦的挥发分含量随热解温度升高而降低、燃料比随热解温度升高而升高, 这是因为同一粒径原煤的 *D_v* 随热解温度升高而升高(如图 3 所示); 在同一热解温度 *Y* 下, 不同粒径原煤拔头半焦的挥发分含量大小排序基本是 DT80, *Y* > DT100, *Y* > DT60, *Y*, 燃料比大小排序基本是 DT60, *Y* > DT100, *Y* > DT80, *Y*, 这是因为同一热解温度下不同粒径原煤的 *D_v* 大小排序基本都是 *D_{v,DT60}* > *D_{v,DT100}* > *D_{v,DT80}* (如图 3 所示), 而由 *D_v* 的定义可知, *D_v* 越大, 热解过程中析出的挥发分量越大, 则所得半焦的挥发分含量越小。

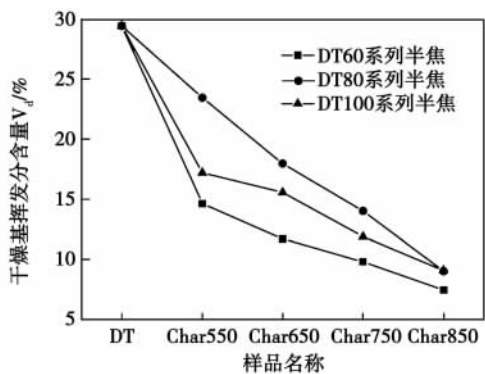


图 4 原煤和半焦的干燥基挥发分含量

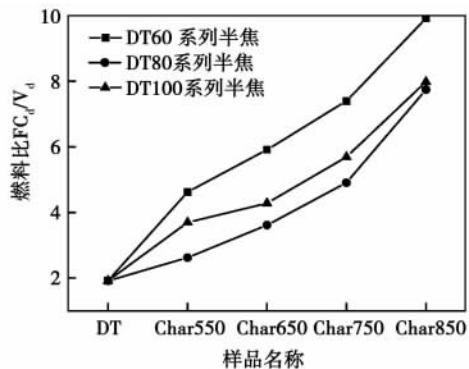


图 5 原煤和半焦的燃料比

图 6 给出了原煤和半焦干燥无灰基挥发分含量与 *D_v* 之间的关系及国标 GB 7562-87(煤粉锅炉用煤质量标准)中规定的划分动力用煤种类的界限值。可以看出, 半焦挥发分含量随 *D_v* 增加而降低, 对大同烟煤, 在热解温度范围内, 3 种粒径原煤热解后所得半焦的挥发分含量处在中挥发分烟煤和贫煤

之间, 当 *D_v* < 0.62 时, 所得半焦的挥发分含量处在中挥发分烟煤的范围; 当 *D_v* > 0.62 时, 所得半焦的挥发分含量处在贫煤的范围。图 7 给出了半焦燃料比与 *D_v* 之间的关系, 从中可看出, 随 *D_v* 增加所得半焦的燃料比呈增加趋势。

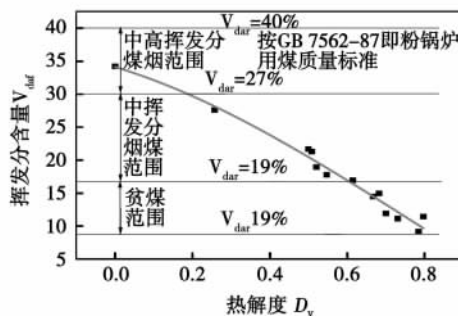


图 6 原煤和半焦的挥发分含量 *V_{daf}* 与 *D_v* 之间的关系

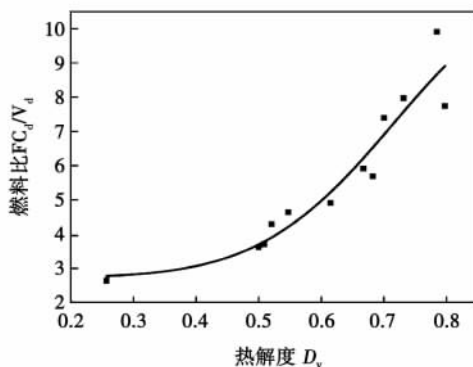


图 7 半焦燃料比 *FC_d/V_d* 与热解度 *D_v* 之间的关系

2.4 原煤热解度与半焦碳结构之间关系的分析

图 8 为原煤及其半焦的 XRD 分析结果。煤和煤焦都属于类石墨的半晶物质, 其 XRD 谱图上的 002 峰和 10 峰分别反映了晶体结构的层间距离和层片直径, 可定性反映其碳原子排列的有序性, 峰越明显, 说明碳原子排列越有序。由图可看出, 对 DT60 系列半焦, 当热解温度在 650 °C 以上时, 002 和 10 峰相对明显, 550 °C 时不明显; 对 DT80 和 DT100 系列半焦, 当热解温度为 750 和 850 °C 时, 002 和 10 峰相对明显, 550 和 650 °C 时不明显。这说明对于 DT60 来说, 热解温度在 650 °C 以上时发生了碳结构的有序化现象, 而对 DT80 和 DT100, 在 750 和 850 °C 时发生了碳结构的有序化现象。将图 8 与图 3 进行对比可发现, 碳结构发生有序化现象的半焦其 *D_v* 都在 0.55 以上。

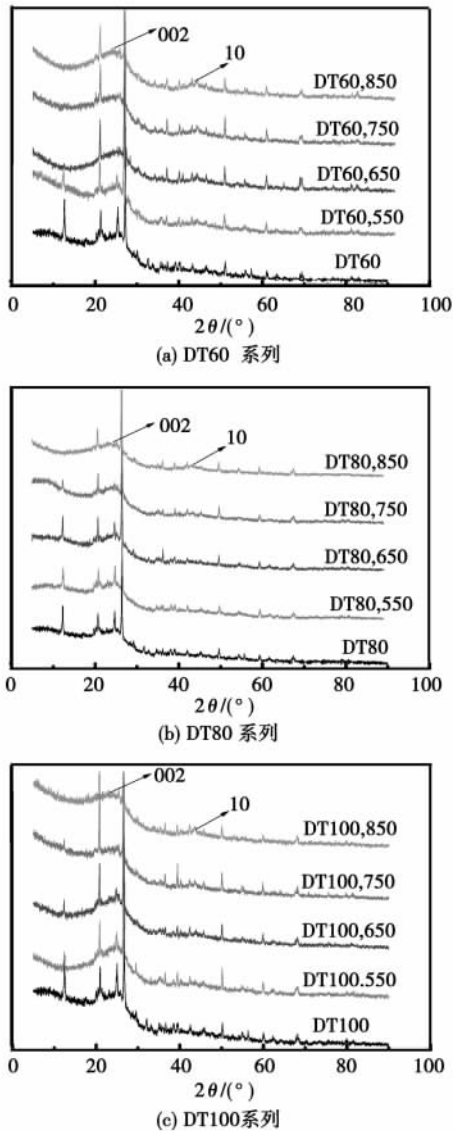


图 8 原煤和半焦的 XRD 分析

图 9 给出了原煤以及 DT80 系列半焦在 $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外光谱分析图。由图可以看出,对 DT80 系列的 550 和 650 °C 半焦来说,其芳环 C-H 的面外振动在 775 和 800 cm^{-1} 处的吸收峰与原煤相比基本没有变化,而对 DT80 系列的 750 和 850 °C 半焦来说,其芳环上 C-H 的面外振动在 775 和 800 cm^{-1} 处的吸收峰与原煤相比明显减弱,这说明 DT80 系列煤粉在 550 和 650 °C 的热解温度下,其芳香结构还没有出现明显的缩聚反应,而在 750 和 850 °C 的热解温度下,其芳香结构已有缩聚反应发生。将图 8 (b) 与图 9 进行对比可发现,在芳香结构无明显缩聚反应发生时,碳结构也没有出现明显的有序化现象(DT80 的 550 和 650 °C 热解半焦);而当芳香结构发生明显的缩聚反应时,其半焦

的碳结构也出现明显的有序化现象(DT80 的 750 和 850 °C 热解半焦)。由此可以推断,煤拔头半焦碳结构的有序化与热解过程中芳香结构的缩聚反应有很大关系,当热解达到一定程度时($D_v > 0.55$),芳香结构发生了缩聚反应,碳结构也开始出现有序化现象。

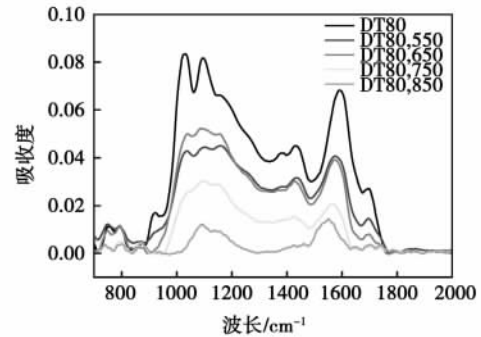


图 9 原煤和 DT80 系列半焦的红外光谱图

3 结 论

本研究以 3 种粒径的大同烟煤(DT60、DT80 和 DT100)为原料,在喷动载流床上,制备了不同热解温度下的煤拔头半焦,并对半焦的物质组成及碳结构进行了测试,经过对实验数据的分析得出结论:

(1) 半焦的物质组成及碳结构与原煤热解过程中的热解度 D_v 有很大关系;

(2) 在本研究热解条件下,同一粒径原煤的 D_v 随热解温度升高而升高,在同一热解温度下,不同粒径原煤的 D_v 由加热速率和停留时间共同决定,大小排序基本为 $D_{v,DT60} > D_{v,DT100} > D_{v,DT80}$;

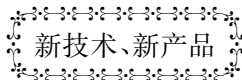
(3) 拔头半焦的挥发分含量随 D_v 增加而降低,燃料比随 D_v 增加而增加;在热解温度范围内,大同烟煤的 D_v 在 0.25 ~ 0.8 之间,当 D_v 小于 0.62 时,半焦的挥发分含量处在中高挥发分烟煤的范围内,当 D_v 大于 0.62 时半焦的挥发分含量处在贫煤范围内;

(4) 对于大同烟煤,在本研究热解条件下,当 D_v 大于 0.55 时,芳香结构有明显的缩聚反应,半焦的碳结构也会出现明显的有序化现象;

(5) 如果从半焦的物质组成来粗略判断其燃烧反应性,DT80 系列半焦应该具有较好的燃烧反应性,因为该系列半焦的 D_v 较低,所得半焦的挥发分含量较高、燃料比较小。

参考文献:

- [1] 许红星. 我国能源利用现状与对策 [J]. 中外能源, 2010, 15 (1): 3 - 14.
- [2] 骆仲浚, 王勤辉, 方梦祥, 等. 煤的热电气多联产技术及工程应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 郭慕孙. 煤拔头工艺 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [4] YAO J Z, WANG X Q, LIN W G. Coal topping in a fluidized bed system // The 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion [C]. Reno: N V, 2001. 160 - 165.
- [5] WANG J G, LU X S, YAO J Z, et al. Experimental study of coal topping process in a downer reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(3): 463 - 470.
- [6] 熊友灰, 孙学信. 动力用煤及燃烧特性的研究手段和方法 [J]. 煤质技术, 1998(5): 27 - 31.
- [7] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [8] MIURA K, SILVESTON P L. Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification and Indices representing reactivity [J]. Fuel, 1989, 68(11): 1461 - 1475.
- [9] FURIMSKY E. Effect of H/C ratio on coal ignition [J]. Fuel Processing Technology, 1988, 19(2): 203 - 210.
- [10] FIELD M A. Measurement of effect of rank on combustion rates of pulverized coal [J]. Combustion and Flame, 1970, 14(1-3): 237 - 248.
- [11] CHEN Y, MORI S. Estimating the combustibility of various coals by TG-DTA [J]. Energy Fuels, 1995, 9(1): 71 - 74.
- [12] BEST P E, SOLOMON P R, SERIO M A, et al. The Relationship between char reactivity and physical chemical structural features [J]. Division of Fuel Chemistry, 1987, 32: 44 - 51.
- [13] SU S, POHL J H, HOLCOMBE D, et al. Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p. f. power station boilers [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2001, 27(1): 75 - 98.
- [14] DAVIS K A, HURT R H, YANGN Y Y, et al. Evolution of char chemistry, crystallinity and ultrafine structure during pulverized coal combustion [J]. Combustion and Flame, 1995, 100(1): 31 - 40.
- [15] KASAOKA S, SAKATA Y, SHIMADA M. Effect of coal carbonization conditions on rate of steam gasification of char [J]. Fuel, 1987, 66(5): 697 - 701.
- [16] 崔丽杰. 煤热解过程中产物组成和官能团转化的研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2005.
- [17] 郭慕孙, 姚建中, 林伟刚. 循环流态化碳氢固体燃料的四联产工艺及装置 [P]. 中国: CN1377938A, 2002.
- [18] 傅维镛. 煤燃烧理论及其宏观通用规律 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.



拥有核动力航母的英国海军舰队

据《Marine Engineers Review》2008年6月号报导,为撰写造船学和轮机工程硕士学位论文, UCL大学研究生进行了舰船设计实践。各组研究生紧密合作进行设计,以使用新设计的舰船代替英国海军现有的水面舰船。

尽管初投资费用明显增加,比燃气轮机驱动的航母(如英国海军“无敌”级航母)增加约20%,考虑到它优点,最终他们还是选择了核动力推进的航母。选择核动力航母主要的原因是,与常规动力航母比较,它可以提供更高的利用率和优越的战术灵活性。其次,考虑到今后40年燃料价格上涨的可能性,核动力航母能使其整个服役费用大大节省。最后,没有大的进气口和排气口,采用核动力可以大大改进舰船的布置,尤其是在飞机库的关键区域和飞行甲板的布置。

新舰队主要的特性,包括船型、一级的数量、满载和轻载排水量、LBP(重线间长)、装机功率、巡航速度和最大速度、主机类型和数量。也标示新设计的航空母舰满载排水量为44 400 t、总装机功率为106 MW(2 × 50 MW PWR3(3型压水推))。

(吉桂明 摘译)

nition temperature of coal, the least square supportive vector machine method was used to establish a model for predicting the ignition temperature of the coal and compare it with the prediction models established by using the PLS (partial least square) and BP (back propagation) neural network method etc. The research results show that the least square supportive vector machine can overcome the problems such as weak generalization ability of the BP neural network and nonlinearity that the PLS method has no way to solve. The model under discussion enjoys a very high prediction precision. **Key words:** pulverized coal, ignition temperature, least square supportive vector machine, BP (back propagation) neural network, partial least square (PLS)

煤拔头烟煤焦的物质组成及碳结构 = **Substance Composition and Carbon Structure of Coal-topping Bituminous-coal Coke** [刊,汉] SHEN Chun-mei, WU Shao-hua (College of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001), LIN Wei-gang, SONG Wen-li (Process Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100190) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(1). - 100 ~ 104

With Da-tong originated bituminous coal in three particle diameters (DT60, DT80 and DT100) serving as the raw material, the coal-topping semi-cokes at four pyrolysis temperatures (550, 650, 750 and 850 °C) were prepared respectively on a spouted-entrained bed. The industrial analytic, infrared spectrum analytic and X-ray diffraction analytic methods were used to test the substance composition and carbon structure of the coal-topping semi-cokes. It has been found that the substance composition and carbon structure of the coal-topping semi-cokes are related to its raw coal hypolysis degree (D_V), which will increase with an increase of the hypolysis temperature, temperature rise speed and residence time. The order of D_V magnitudes of raw coal in different particle diameters at a same pyrolysis temperature is basically as follows: $D_{V,DT60} > D_{V,DT100} > D_{V,DT80}$. The volatile content of the coal-topping semi-coke decreases and the fuel ratio increases with an increase of D_V . For Da-tong originated coal, when D_V is greater than 0.55, the fragrant structure features a conspicuous condensation polymerization reaction and the semi-coke structure also exhibits an obvious sequence phenomenon. **Key words:** raw coal pyrolysis degree, coal-topping semi-coke, substance composition, semi-coke structure

下吸式生物质气化炉气化性能研究 = **Study of the Gasification Performance of a Downdraft Type Biomass Gasifier** [刊,汉] JIN Liang, ZHOU Jin-song, WU Yuan-mou, et al (National Key Laboratory on Clean Utilization of Energy Source, Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(1). - 105 ~ 109

Biomass fixed bed gasification technology features such merits as a stable operation and capability to serve as a clean energy source, however, there exist also problems, namely, a low gasification efficiency and a low fuel gas heating value. With a downdraft type gasifier serving as an object of study, which adopts the centralized air feeding technology in the furnace and heat packaging technology in the reduction zone, the influence of the furnace temperature and equivalent ratio (ER) of air on the fuel gas composition, fuel gas heating value and gasification efficiency etc. was studied and a comparison and analysis was made with the research results achieved in the past. The test results show that the gasifier under discussion can guarantee to obtain a relatively high temperature both in the fur-