

高温烟气干燥后褐煤的自燃特性

郑红俊¹, 张守玉¹, 董建勋², 吕俊复³

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 中电投蒙东能源集团有限责任公司, 内蒙古 通辽 028000;

3. 清华大学 热能工程系, 北京 100084)

摘 要: 运用热重分析仪对原煤及经不同温度干燥处理的煤样进行自燃特性研究, 得到了各煤样的自燃特征温度点, 并依据温度点对煤样的转化过程进行了划分。最后, 采用 Coats - Redfern 积分法对各煤样在不同阶段的动力学参数进行求解, 并选取吸氧增重阶段的活化能作为自燃倾向性的指标。结果表明: 整个燃烧过程可以分为失水失重、吸氧增重和燃烧失重 3 个阶段; 高温模拟烟气干燥条件下烟气温度增加对干燥后所得煤样的吸氧增重和着火燃烧没有太大的影响; 高温干燥后煤样的着火活化能升高, 煤样不易自燃。

关 键 词: 褐煤干燥; 自燃特性; 着火活化能; 热重分析; 反应动力学

中图分类号: TQ531.6 文献标识码: A

DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.05.026

引 言

我国褐煤资源十分丰富, 但褐煤的分子结构中侧链和小分子结构较多, 使其化学反应活性较高, 易发生自燃事故。这就使得褐煤的利用受到了限制。因此, 对褐煤进行提质处理后再加以应用是非常有必要的。

由于褐煤本身反应活性较高, 脱水提质容易发生自燃, 因此有必要研究褐煤干燥后的自燃特性。高温烟气干燥技术具有干燥效率高、处理量大, 可以避免使用空气作为干燥介质时因含氧量高导致爆炸等安全事故, 也可以避免采用氮气作为干燥介质成本高等诸多优点, 所以本研究主要分析高温烟气干燥后褐煤的自燃特性。

目前, 关于煤自燃倾向性的测定方法有很多, 如克雷伦法、静态吸氧法、双氧水氧化法和色谱吸氧法等。在我国比较广泛应用的是由科学总院抚顺分院提出的色谱吸氧法。然而, 该方法有诸多不合理之

处且测试相对较为复杂^[1]。近年来, 大量学者借助热重分析仪对煤的自燃倾向性进行研究, 提出了对煤自燃倾向性分类的新指标——着火活化能。该指标从煤自燃反应机理出发, 揭示了煤炭自燃的本质^[2], 且测试过程较为简单。

本研究对原煤及经不同温度干燥的煤样进行了 TG - DTG(热重分析), 得到了煤样在燃烧过程中的各个特征温度点并以其中的几个点对其自燃阶段进行划分。最后, 采用 Coats - Redfern 积分法对各个煤样在不同阶段的动力学参数进行求解, 求取氧化反应动力学参数。

1 实验

1.1 实验样品制备

采用锡林郭勒、伊敏、大唐五间房 3 种褐煤为实验原料, 其相关煤质分析如表 1 所示。将 3 种原煤破碎, 用标准筛分别对其进行筛分, 选取 200 g 粒径在 3 - 25 mm 之间的样品进行干燥。将经过不同干燥条件处理后的煤样分别置于研钵中研磨至 100 目以下, 充氮封存于样品袋中。

1.2 实验装置及方法

干燥实验装置如图 1 所示。调节气体流量, 保证卧式固定床干燥装置中流速约为 0.005 m/s。分别选用氮气和模拟烟气(7% O₂ 和 93% N₂) 作为干燥介质, 干燥温度设为 600、700 和 800 °C。当温度达到实验要求后, 将煤样置于操作杆前端的样品槽中, 迅速将操作杆插入主反应器中, 停留 30 s 后将操作杆迅速抽出, 待样品冷却后置于样品袋中备用。

收稿日期: 2014-07-22; 修订日期: 2014-08-20

基金项目: 国家科技支撑计划基金资助项目(2012BAA04B01)

作者简介: 郑红俊(1988-), 女, 河北沧州人, 上海理工大学硕士研究生。

表 1 实验样品的工业分析和元素分析

Tab. 1 The proximate analysis and elementary analysis of the samples

样品煤	工业分析 (wt/%)				元素分析(wt/%)					$Q_{\text{net}, \text{ar}}/\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
	M_{ad}	A_{ar}	V_{daf}	FC_{daf}	C_{ar}	H_{ar}	O_{ar}	N_{ar}	$S_{\text{t, ar}}$	
锡林郭勒	19.44	14.35	47.85	52.15	44.24	1.80	13.22	0.79	0.30	16.71
伊敏	7.08	9.20	45.57	54.43	38.80	2.46	11.79	0.65	0.40	13.70
大唐五间房	5.56	17.82	43.29	56.71	42.23	2.54	10.87	0.70	0.44	15.50

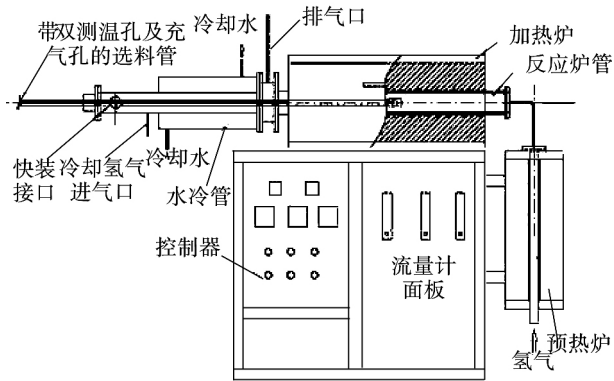


图 1 卧式固定床干燥实验台

Fig. 1 Horizontal fixed bed drying test bench

热天平实验在美国 TA 仪器厂生产的 Q500 热

表 2 褐煤的自燃特征温度点(℃)

Tab. 2 The spontaneous combustion characteristic temperature spot of lignite(℃)

煤 样	临界温度 T_1	干裂温度 T_2	湿性温度 T_3	增速温度 T_4	着火温度 T_5	失重速率最大点温度 T_6
XLGL	344.06	415.34	472.64	499.05	619.74	677.17
YM	348.02	424.31	476.45	515.67	571.95	645.71
DT	346.77	425.47	477.43	507.09	592.6	645.69
XLGL-600-G	349.24	411.223	464.68	496.92	621.19	678.96
XLGL-700-G	349.84	410.93	472.05	497.46	615.81	675.16
XLGL-800-G	354.08	406.95	453.91	478.48	623.98	690.41
XLGL-800-N	348.52	404.94	471.23	481.47	620.81	678.32
YM-800-G	349.23	409.82	458.37	469.53	618.07	681.17
DT-800-G	351.46	421.46	464.6	479.5	619.57	680.24

注: XLGL-锡林郭勒褐煤, YM-伊敏褐煤, DT-大唐五间房褐煤。600、700、800 指干燥过程中干燥介质的温度(℃); G-模拟烟气(7% O_2), N-氮气。

2.2 干燥温度对煤样燃烧特性的影响

经高温模拟烟气干燥煤样的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。各煤样的热重曲线变化呈一定的规律性。整个实验过程可以分为 3 个阶段: 失水失重阶段、吸氧增重阶段和燃烧失重阶段^[5]。吸氧增重阶

段位于失水失重阶段和燃烧失重阶段之间, 其起始温度为失水结束点温度, 终止温度为着火温度^[6]。

2 实验结果与讨论

2.1 煤样自燃特征温度点

表 2 为各个煤样的自燃特征温度点。 T_1 为临界温度, T_2 为干裂温度, T_3 为活性温度, T_4 为增速温度, T_5 为着火温度, T_6 为失重速率最大点所对应的温度^[3]。其中, 着火温度是采用 TG-DTG 曲线外推法得到的^[4]。

段位于失水失重阶段和燃烧失重阶段之间, 其起始温度为失水结束点温度, 终止温度为着火温度^[6]。

在失水失重阶段, 同一温度下经较高温模拟烟气干燥所得煤样的失重率较低, 最大失重速率也较低。而在吸氧增重阶段和燃烧失重阶段, 各个煤样

的 TG 曲线和 DTG 曲线几乎是重合的,可见在高温模拟烟气干燥条件下,模拟烟气温度增加对干燥后所得煤样的吸氧增重和着火燃烧没有太大的影响。结合表 2 可知,随着干燥温度的升高,煤样的最大失水速率所对应的温度点向后移,且其值都高于原煤,即干燥后煤样的自燃性变弱。然而随着干燥温度的升高,干燥煤样的着火温度与原煤的差别不大。可见,经高温模拟烟气干燥所得煤样的着火特性并未发生太大变化,因此不能依据着火点温度来判定煤样自燃的难易度。

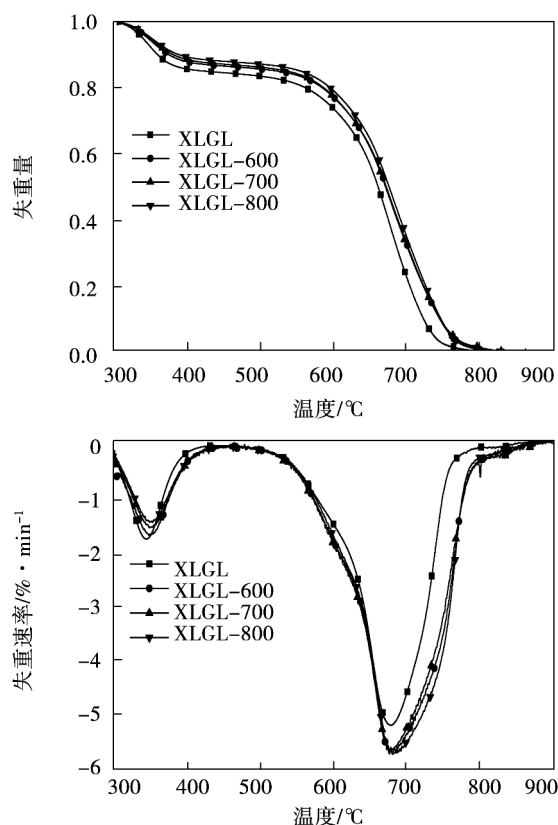


图2 原煤及不同温度干燥煤样的 TG - DTG 曲线

Fig. 2 TG - DTG curves of the raw coal and the samples dried in different temperatures

2.3 干燥介质对煤样燃烧特性的影响

在 800 °C 下经不同介质干燥所得煤样的 TG 曲线和 DTG 曲线如图 3 所示。经 800 °C 高温干燥所得煤样在同一温度下的失重率均低于原煤,干燥后煤样中的水分均有不同程度的降低。在失水失重阶段,原煤的最大失重速率值高于干燥煤样。对比表

2 中经 800 °C 不同干燥介质干燥后煤样及原煤的最大失水失重速率点温度、着火温度、最大失重速率点温度,可知经 800 °C 高温模拟烟气干燥后煤样的 3 个自燃特征温度点均稍高于原煤及经氮气干燥的煤样,而经高温氮气干燥后煤样的 3 个自燃特征温度点与原煤基本无变化。由此可知高温干燥是可行的,并且相对于氮气干燥的煤样,模拟烟气干燥的煤样自燃性较弱。因此在对褐煤进行高温干燥时,可用烟气干燥代替氮气干燥来降低干燥成本。

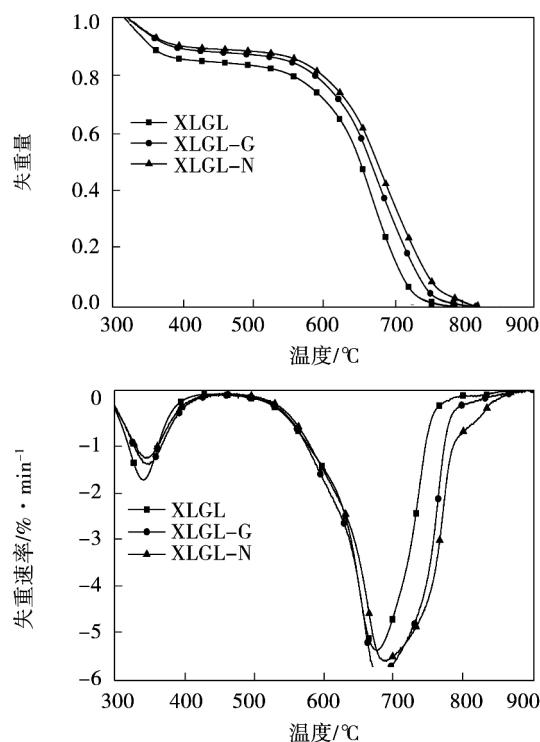


图3 800 °C 的原煤及不同干燥介质下煤样的 TG - DTG 曲线

Fig. 3 TG - DTG curves of the raw coal and the samples dried in different drying agent at 800 °C

2.4 煤种对燃烧特性的影响

3 种原煤及经 800 °C 的模拟烟气干燥所得煤样的转化率曲线和转化速率曲线如图 4 所示。由图 4 可知,经高温模拟烟气干燥的煤样在同一温度下的失重率由高到低为伊敏 > 大唐 > 锡林郭勒,与原煤的结果一致。这是因为煤中的全水分高低不同造成的。失水失重阶段,原煤的最大失重速率值大小也与以上失重率高低顺序一致,然而干燥煤样的最大失重速率值的大小却不符合此规律。这可能是由于

各个原煤的孔隙结构不同,在干燥过程中孔隙也会发生变化^[7]。吸氧增重阶段,各原煤煤样与其各自干燥煤样的曲线较接近,在一定的温度范围内各煤样的DTG曲线是重合的。可见,在高温干燥过程中各煤样的性质未发生太大改变。而不同的煤种由于其灰分、煤岩组份、矿物质、分子结构等的差异,其吸氧增重特性也各不相同^[8]。燃烧失重阶段,各个原煤的最大失重速率值由大到小依次为大唐>伊敏>锡林郭勒;而干燥后煤样的最大失重速率值由大到小依次为锡林郭勒>大唐>伊敏。这是因为煤样中可燃质不同且在干燥过程中煤表面的一些含氧官能团及小分子结构发生了复杂的变化^[9]。可见,煤种对干燥后煤样反应历程有一定的影响。且由表2可知,经高温模拟烟气干燥所得煤样的临界温度 T_1 和着火点都有所提高,即干燥后煤样较原煤不易着火燃烧,煤样的自燃倾向变弱。

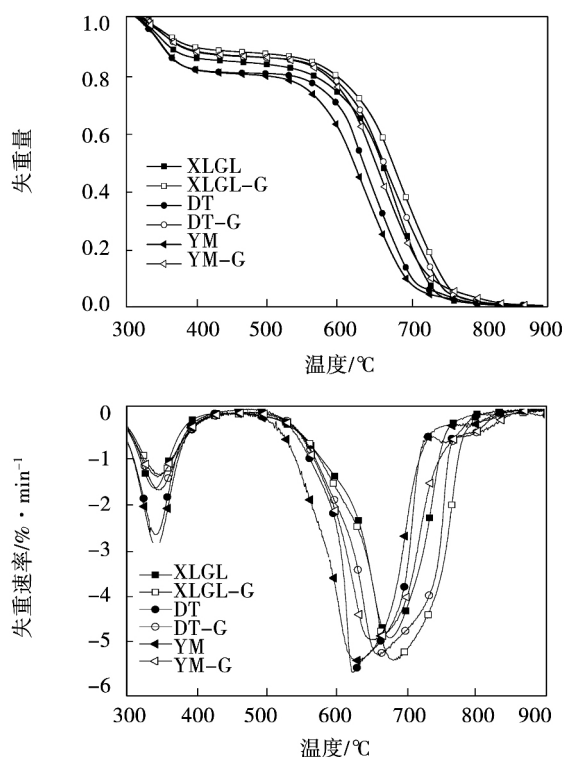


图4 800 °C下不同煤种干燥煤样的TG-DTG曲线

Fig.4 TG-DTG curves of different coal samples at 800 °C

2.5 反应动力学

煤氧化分解是典型的气固反应,反应过程符合Arrhenius方程^[10],建立反应动力学方程:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) (1-x)^n \quad (1)$$

式中:反应转化率 $x = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty}$, w_0 为样品初始质量(mg), w_t 为反应某时刻样品质量(mg), w_∞ 为反应结束后固体最终质量(mg); β —升温速率, $\beta = \frac{dT}{dt}$; T —热力学温度, K; A —指前因子; E —表观活化能, kJ/mol; R —气体常数, 8.314 J/(mol·K); n —反应级数。

采用数值分析法中的Coats-Redfern积分公式对式(1)求解^[11]:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad n=1 \quad (2)$$

$$\ln\left[\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{(1-x)T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad n \neq 1 \quad (3)$$

通过计算发现当 $n=1$ 时,线性关系最好,即细粉的燃烧反应近似为一级反应^[12]。用 $\ln[-\ln(1-x)/T^2] - 1/T$ 作一直线,其斜率为 $-E/R$,截距为 $\ln[AR/\beta E]$,计算出活化能 E 和相关系数。

本研究以锡林郭勒褐煤为例,煤样拟合曲线如图5所示。煤样失水活化能如图5(a)所示,失水失重阶段的动力学拟合方程为 $Y = 1.84648 - 4924.68098X$,相关度为0.98007, $E = 35.178$ kJ/mol。煤样着火活化能如图5(b)所示,着火阶段的动力学拟合方程为 $Y = -2.01319 - 6880.62454X$,相关度为0.99368, $E = 57.206$ kJ/mol。煤样燃烧活化能如图5(c)所示,燃烧阶段的动力学拟合方程为 $Y = 9.74649 - 15917.44767X$,相关度为0.96896, $E = 132.338$ kJ/mol。原煤及不同干燥条件下各煤样的燃烧动力学参数如表3所示。

高温干燥煤样较原煤的着火活化能都有较大提高,可见在一定干燥条件下,高温干燥可降低煤的自燃倾向性。这可能由于在高温干燥过程中,煤表面及内部的水分在迅速蒸发的同时,煤表面一些少量的易燃物质因表面温度的升高而挥发出来,并被干燥介质带走,相当于煤样在干燥过程中发生了轻微热解^[13]。再者,在高温条件下,煤样水分在快速脱

除时,其孔隙结构遭到很大的破坏,煤的物理吸氧量降低。在 800 ℃ 下经氮气和模拟烟气干燥所得锡林郭勒褐煤煤样的着火活化能分别为 67.54 和 68.42 kJ/mol,两者相差不是很大,可见在高温干燥条件下采用烟气干燥褐煤是可行的。而且高温干燥的干燥时间短,干燥效率高于低温干燥,有助于降低干燥成本,对褐煤的广泛应用具有很大的现实意义。

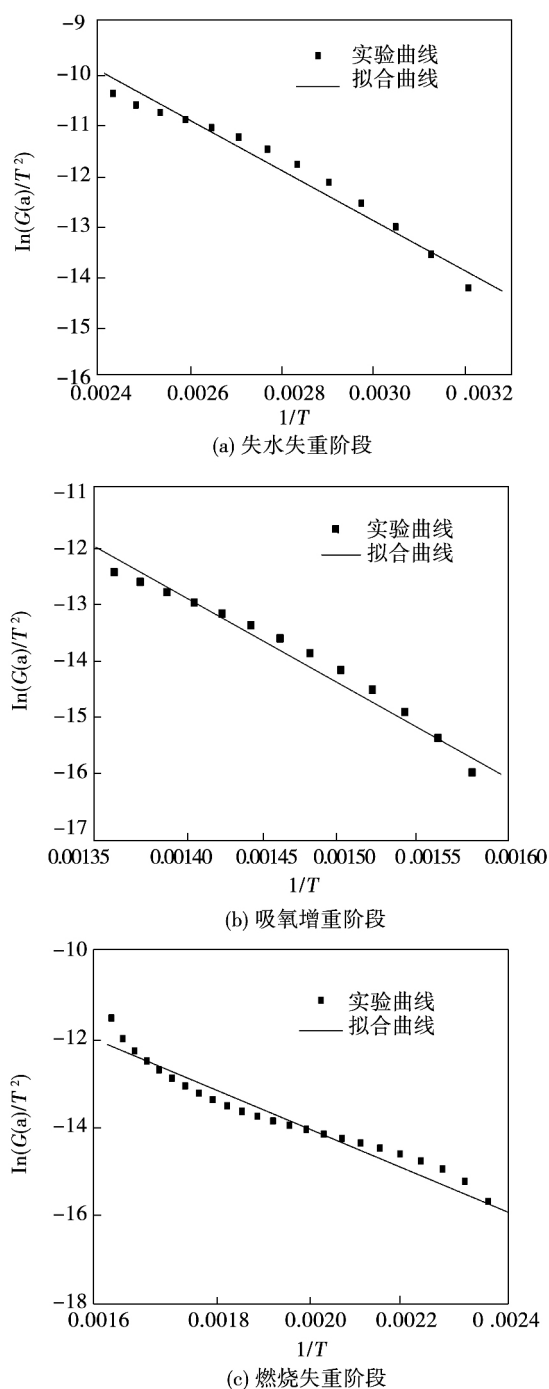


图 5 反应动力学曲线

Fig. 5 The reaction kinetic curve

表 3 煤样的动力学参数表

Tab. 3 Kinetic parameters for lignite samples

煤样	温度范围/℃	活化能 E / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	相关系 数 R	自燃倾 向性
XLGL	30.00 – 142.19	35.18	0.980 1	
	142.19 – 346.59	57.21	0.993 7	57.21
	346.59 – 531.01	132.34	0.969 0	
YM	30.00 – 151.16	39.83	0.987 0	
	151.16 – 298.80	63.64	0.992 6	63.64
	298.80 – 534.56	78.06	0.9712	
DT	30.00 – 152.32	30.04	0.972 0	
	152.32 – 319.45	66.96	0.962 1	66.96
	319.45 – 551.90	81.52	0.991 2	
XLGL – 600 – Gas	30.00 – 138.07	35.54	0.991 3	
	138.07 – 348.04	67.38	0.993 0	67.38
	348.04 – 479.08	150.04	0.989 3	
XLGL – 700 – Gas	30.00 – 137.78	37.25	0.990 3	
	137.78 – 342.66	64.30	0.991 0	64.30
	342.66 – 475.53	137.66	0.978 8	
XLGL – 800 – Gas	30.00 – 133.80	42.55	0.992 3	
	133.80 – 344.92	68.42	0.994 4	68.42
	344.92 – 480.96	134.65	0.988 7	
XLGL – 800 – N ₂	30.00 – 131.79	38.47	0.993 2	
	131.79 – 348.08	67.54	0.994 6	67.54
	348.08 – 498.30	119.81	0.991 3	
YM – 800 – Gas	30.00 – 136.67	42.73	0.982 4	
	136.67 – 332.20	82.60	0.994 3	82.60
	332.20 – 471.50	149.30	0.975 0	
DT – 800 – Gas	30.00 – 148.31	33.15	0.992 7	
	148.31 – 321.09	84.04	0.993 1	84.04
	321.09 – 458.15	144.81	0.977 2	

3 结 论

(1) 各个煤样的转化率曲线和转化速率曲线的趋势是一致的。整个实验过程可以分为 3 个阶段:失水失重阶段、吸氧增重阶段、燃烧失重阶段。

(2) 在高温模拟烟气干燥条件下,模拟烟气温度增加对于干燥后所得煤样的吸氧增重和着火燃烧没有太大的影响。

(3) 在 800 ℃ 下,相对于氮气干燥煤样,模拟烟气干燥煤样自燃性较弱,且两者在干燥过程中均未

发生热解或燃烧,因此用烟气干燥代替氮气干燥以降低干燥成本的方法是可行的。

(4) 经高温模拟烟气干燥所得煤样在同一温度下的转化率由高到低为: 伊敏 > 大唐 > 锡林郭勒; 最大转化速率值由高到低为: 锡林郭勒 > 大唐 > 伊敏。不同的煤种对干燥后煤样的反应过程有一定的影响。

(5) 采用 Coats - Redfern 积分法计算出各个煤样的燃烧动力学参数。高温干燥后煤样的着火活化能升高,自燃倾向性降低。

参考文献:

- [1] 陆伟,王德明,仲晓星等.基于活化能的煤自燃倾向性研究[J].中国矿业大学学报,2006,35(2):201-205.
LU Wei,WANG De-ming,ZHONG Xiao-xing,et al. Tendency of spontaneous combustion of coal based on activation energy [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2006, 35(2): 201-205.
- [2] 王继仁,邓存宝,单亚飞等.煤的自燃倾向性新分类方法[J].煤炭学报,2008,33(1):47-50.
WANG Ji-ren,DENG Cun-bao,SHAN Ya-fei,et al. A new classifying method of the spontaneous combustion tendency [J]. Journal of China Coal Society 2008, 33(1): 47-50.
- [3] 肖旻,马砺,王振平等.采用热重分析法研究煤自燃过程的特征温度[J].煤炭科学技术,2007,35(5):73-76.
XIAO Yang,MA Li,WANG Zhen-ping,et al. Research on characteristic temperature in coal spontaneous combustion with thermal gravity analysis method [J]. Coal Science and Technology,2008(5).
- [4] 聂其红,孙绍增,李争起等.褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J].燃烧科学与技术,2001,7(1):72-76.
NIE Qi-hong,SUN Shao-zeng,LI Zheng-qi,et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends [J]. Journal of combustion science and technology,2001,7(1):72-76.
- [5] Umar D F,Usui H,Daulay B. Change of combustion characteristics of Indonesian low rank coal due to upgraded brown coal process [J]. Fuel processing technology,2006,87(11):1007-1011.
- [6] 孙成功,吴家珊,李保庆.低温热改质煤表面性质变化及其对浆体流变特性的影响[J].燃料化学学报,1996,24(2):174-180.
SUN Cheng-gong,WU Jia-shan,LI Bao-qing. Surface properties of thermally upgraded low-rank coals and their effect on the rheological behavior of coal water slurry [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,1996,24(2):174-180.
- [7] 胥哲,曹代勇.新鲜煤和氧化煤自燃倾向性的 FTIR 对比分析[J].中国煤炭地质,2008,20(5):4-6.
XU Zhe,CAO Dai-yong. Contrastive Analysis of Spontaneous Combustion Tendency between Fresh Coal and Oxidized Coal by the FTIR [J]. Coal Geology of China,2008,20(5):4-6.
- [8] 陈鹏,崔文权,许红英等.低温干燥对神华金烽矿煤结构和自燃性的影响[J].煤炭科学技术,2009,37(10):11-121.
CHEN Peng,CUI Wen-quan,XU Hong-ying,et al. Low Temperature Drying Affected to Coal Structure and Spontaneous Combustion Nature in Shenhua Jinfeng Mine [J]. Coal Science and Technology,2009,37(10):11-121.
- [9] 刘剑,陈文胜,齐庆杰.基于活化能指标煤的自燃倾向性研究[J].煤炭学报,2005,30(1):67-70.
LIU Jian,CHEN Wen-sheng,Qi Qing-jie. Study on the spontaneous combustion tendency of coal based on activation energy index [J]. Journal of China Coal Society,2005,30(1):67-70.
- [10] Coats A W,Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature,1964,201(4914):68-69.
- [11] 景旭亮,王志青,张乾.流化床气化炉半焦细粉的燃烧特性及其动力学研究[J].燃料化学学报,2014,42(01):13-21.
JING Xu-liang,WANG Zhi-qing,ZHANG Qian,et al. Combustion property and kinetics of fine chars derived from fluidized bed gasifier [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2014,42(01):13-21.
- [12] 吴弋峰,初荣,畅志兵等.干燥提质对褐煤表面结构的影响[J].煤炭工程,2012(2):99-101.
WU Yi-feng,CHU Mo,CHANG Zhi-bing,et al. Drying Upgrading Affected to Surface Structure of Lignite [J]. Coal Engineering,2012(2):99-101.

(姜雪梅 编辑)

高温烟气干燥后褐煤的自燃特性 = **Self-combustion Characteristics of Lignite After Dried by High Temperature Flue Gases** [刊, 汉] ZHENG Hong-jun, ZHANG Shou-yu (College of Energy Source and Power Engineering, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093), DONG Jian-xun (Zhongdiantou Mengdong Energy Source Group Limited Liability Company, Tongliao, China, Post Code: 028000), LU Jun-fu (Department of Thermal Energy Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30(5). - 750 - 755

By using a thermogravimetric analyzer, studied were the self-combustion characteristics of raw coal and various coal samples which had been subjected to a drying process at different temperatures and the self-ignition characteristic temperature points of various coal samples were obtained. On the basis of these temperature points, the conversion processes of the coal samples were divided. Finally, by using the Coats-Redfern integration method, the solutions to the kinetic parameters of various coal samples in different stages were sought and the activated energy in the oxygen-inhaling and weight-adding stages was chosen as an index indicating a self-ignition tendency. It has been found that the whole combustion process can be divided into three stages: water losing and weight losing stage, oxygen-inhaling and weight-adding stage and combustion-caused weight-losing stage. Under the condition of the drying process by high temperature flue gases simulated, to increase the flue gas temperature has no big influence on the oxygen-inhaling and weight-adding, ignition and combustion of coal samples obtained after the drying process. The coal samples after the high temperature drying process has a higher ignition activated energy and the coal samples are not easy to perform its self-ignition. **Key words:** lignite drying, self-combustion characteristics, ignition activated energy, thermogravimetric analysis, reaction kinetics

热解气停留时间对典型烟煤热解产物的影响 = **Influence of the residence time of gases pyrolyzed on the pyrolytic products of typical bituminous coal** [刊, 汉] CHEN Zhao-rui, WANG Qin-hui, GUO Zhi-hang, JIA Xin, FANG Meng-xiang, LUO Zhong-yang (National Key Laboratory on Energy Source Clean Utilization, Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30(5). - 756 - 761

On a two section type fixed bed reactor constructed or built, with a typical bituminous coal serving as the raw material, experimentally studied was the influence of the residence time (0 to 16 seconds) of pyrolytic gases thus produced (coal gas and coal tar) under a certain pyrolytic condition (600 °C, 1 to 2 seconds) on the characteristics of