

成型热解对褐煤成浆性的影响

高晶晶 初 茉 吕海龙 赵 曼 杨小敏

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

摘要: 为提高褐煤水煤浆的成浆性,以新疆褐煤、半焦及型煤半焦为原料,对其成浆性进行对比分析。结果表明:粗细煤粉质量比 6:4,最佳添加剂用量 1.2%时,型煤半焦制备的水煤浆成浆性最好,最大成浆浓度为 60.1%,表观黏度为 1153 mPa·s。在级配、添加剂用量相同的条件下,褐煤和半焦的最大成浆浓度分别为 48.7%和 56.8%。煤样工业分析和表面结构研究表明随着提质改性程度的增加,新疆褐煤、半焦及型煤半焦的水分和挥发分依次降低,固定碳升高,孔半径减小,比表面积增大,孔容积变化不明显。说明褐煤经热压提质改性后,煤化度升高,结构渐趋紧密,孔隙率降低,有利于提高褐煤成浆性。

关键词: 褐煤;半焦;型煤半焦;水煤浆;成浆性;煤质特性;表面结构

中图分类号: TD849; TQ530.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)04-0051-04

Influence of briquetting and pyrolysis on lignite slurryability

GAO Jingjing, CHU Mo, LYU Hailong, ZHAO Man, YANG Xiaomin

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: To improve the slurryability of lignite, taking Xinjiang lignite, lignite semi-coke and briquette semi-coke as raw material, compare their slurryability. The results show that the optimum gradation of semi-coke is that the mass ratio of coarse powder and fine powder is 6:4, the best dosage of additives is 1.2%, the greatest coal water mixture (CWM) concentration is 60.1%, the apparent viscosity is 1153 mPa·s. Under the same gradation and additives dosage, the greatest CWM concentration of lignite and semi-coke are 48.7% and 56.8%. Proximate analysis and the surface structure research of coal sample show that the moisture and volatile of Xinjiang lignite, semi-coke and briquette semi-coke decrease, fixed carbon increase, the pore radius decrease, specific surface area increase, pore volume change is not obvious with the increase of upgrading modification. So for lignite, upgrading and modification can improve the degree of coalification and slurryability, make the structure more close, decrease the porosity.

Key words: lignite; semi-coke; briquette semi-coke; coal water mixture; slurryability; coal quality characteristic; surface structure

0 引 言

中国“富煤贫油少气”的能源分布特点决定着煤炭是中国国民经济和社会发展的命脉,中国国民经济 2/3 以上的能源供应都是由煤炭提供。中国褐煤资源量约 3200 亿 t,易风化和自燃,不宜储存,长途运输及储存成本过高^[1-2]。由于褐煤孔隙结构发达且氧含量高(20%左右),使其内水丰富,全水分

高达 30%~50%,发热量较低,热稳定性较差,作为大规模气化原料具有很大局限性,目前主要用作局部地区的动力燃料^[3-5]。通过热解提质褐煤,可改变褐煤孔隙结构,降低水分,增加可磨性,提高热值及热稳定性,制取高活性优质气化原料^[6],这对扩大中国化工用煤渠道、保障煤化工产业可持续发展具有重要意义^[7-8]。利用提质褐煤制备水煤浆,可提高褐煤水煤浆成浆性和水煤浆浓度,提高褐煤水

收稿日期:2014-05-20;责任编辑:白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.04.016

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1261101);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

作者简介:高晶晶(1989—),女,甘肃兰州人,硕士研究生,从事褐煤提质、褐煤成浆性研究工作。E-mail: gobycool@163.com。通讯作者:初 茉,教授,博士。E-mail: cm@cumt.edu.cn

引用格式:高晶晶,初 茉,吕海龙,等.成型热解对褐煤成浆性的影响[J].洁净煤技术,2014,20(4):51-54.

GAO Jingjing, CHU Mo, LYU Hailong, et al. Influence of briquetting and pyrolysis on lignite slurryability[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 51-54.

煤浆气化效率和水煤浆燃烧效率,同时降低能耗和电耗^[9]。褐煤成型热解提质工艺中,成型阶段先将褐煤孔隙压紧密实,而后通过热解降低其水分、挥发分等,使褐煤应用向清洁化、流动化、液体化、化学化方向发展^[10],提高褐煤资源利用效率,缓解优质煤资源短缺,降低环境污染^[11-12]。褐煤改性对成浆性影响方面的研究较多。赵卫东^[13]发现褐煤脱水后成浆浓度高达 60%; Favas 等^[14]将褐煤进行水热脱水改性后其成浆浓度高达 64%; Chen 等^[15]通过热性能和致密化处理将褐煤成浆浓度提高至 65%。型煤半焦成浆性差异的研究较少。原煤经压力成型后孔隙结构致密,再经过热解将其中的挥发分去除,必然能进一步提高褐煤成浆性。笔者对比分析了原煤、半焦及原煤成型热解所得型煤半焦的成浆性差异,并从提质后的煤质特性和表面结构对水煤浆成浆原理进行分析,以期提高褐煤成浆性,使其符合气化用水煤浆标准。

1 试验条件

1.1 试验原料

以新疆褐煤、半焦及型煤半焦为试验原料。褐煤在 600 °C 下利用管式炉热解加工获得半焦;在褐煤中加入含硅矿物黏结剂,成型压力为 3.5 MPa,制备出型煤后利用管式炉在 600 °C 下热解获得型煤半焦。成浆采用萘系添加剂。

1.2 试验方法

将空气干燥试样用球磨机磨制成符合试验要求的粒度。选定合适的粗细煤样配比,通过湿筛确定煤样中 0.074 mm 煤粉比例。按照计算的粗细粒配比称取煤样,加入一定质量的添加剂和水。将配好的制浆原料在 200 r/min 搅拌器内匀速搅拌 10 min,得到水煤浆;制浆后按照 GB/T 18856.4—2008《水煤浆试验方法 第 4 部分:表观黏度测定》^[16]使用 NXS-11B 旋转型黏度计测量水煤浆黏度;按照 GB/T 18855—2008《水煤浆技术条件》^[17]进行水煤浆实际浓度的测定。

2 结果与讨论

2.1 型煤半焦成浆性分析

采用新疆型煤半焦进行最大成浆浓度试验。首先确定最佳粒度级配,在最佳粒度级配的基础上确定最佳添加剂用量,最后确定最大成浆浓度。通过湿筛方法计算出粗粉中 0.074 mm 煤粉质量分数为

47.64%,细粉中 0.074 mm 煤粉质量分数为 95.76%。

2.1.1 粒度级配试验

称量粗细煤粉共 70 g,按粗细煤粉质量比分别为 3:7、4:6、5:5、6:4、7:3 进行混合备料,设定水煤浆浓度为 58%,萘系添加剂用量为 1.0%,研究粒度级配对水煤浆表观黏度的影响,如图 1 所示。

由图 1 可知,不同级配所得水煤浆浆体均为假塑性流体。当粗细煤粉质量比小于 6:4 时,随着制浆原料中细煤粉比例的减少,水煤浆黏度明显降低。当粗细煤粉质量比为 6:4,水煤浆表观黏度最低为 893 mPa·s,水煤浆实际浓度达到 58.0%。当粗细煤粉质量比大于 6:4 时,水煤浆黏度增加,粗细煤粉质量比为 7:3 时,水煤浆表观黏度为 1312 mPa·s,实际浓度为 57.9%。因此,新疆型煤半焦最佳级配比为粗细煤粉质量比 6:4,此时 0.074 mm 煤粉质量分数为 67.94%。

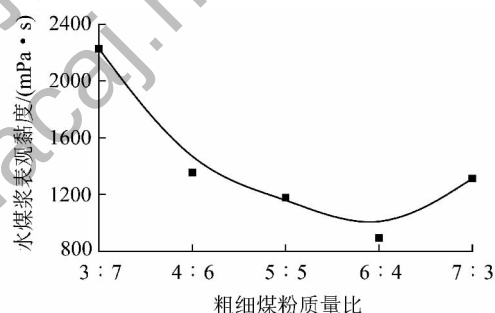


图 1 粒度级配对水煤浆表观黏度的影响

粗细煤粉质量比 6:4 的水煤浆流变曲线如图 2 所示。由图 2 可知,当粗细煤粉比例为 6:4 时所得水煤浆浆体为假塑性流体,具有剪切变稀的特性。

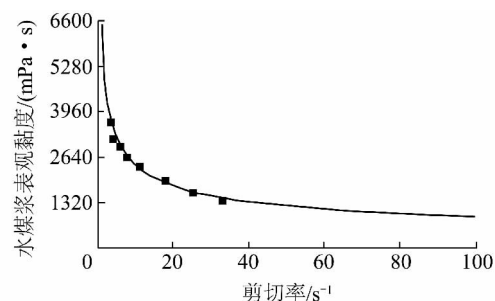


图 2 粗细煤粉质量比为 6:4 的水煤浆流变曲线

2.1.2 添加剂最佳用量的确定

在粗细煤粉质量比 6:4 的最佳级配条件下,设定水煤浆浓度为 58%,研究添加剂用量对水煤浆表观黏度的影响,具体如图 3 所示。

由图 3 可知,当分散剂用量小于 1.2% 时,随着

分散剂用量的增加,水煤浆黏度明显下降。分散剂用量为 1.2% 时,水煤浆黏度最低为 995 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,实际浓度为 59.2%;分散剂用量为 1.4% 时,水煤浆实际浓度达到 59.3%,水煤浆黏度为 1174 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。可见添加剂用量为 1.2% 时,水煤浆黏度较低,且成浆浓度相对较高,为最佳用量。

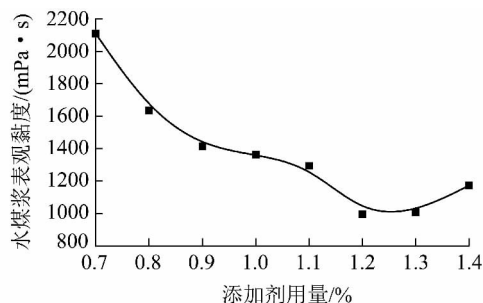


图3 添加剂用量对水煤浆表观黏度的影响

添加剂用量为 1.2% 的水煤浆流变曲线如图 4 所示。由图 4 可知,当粗细煤粉比为 6:4,添加剂用量为 1.2% 时,所得水煤浆浆体为假塑性流体,具有剪切变稀的特性。

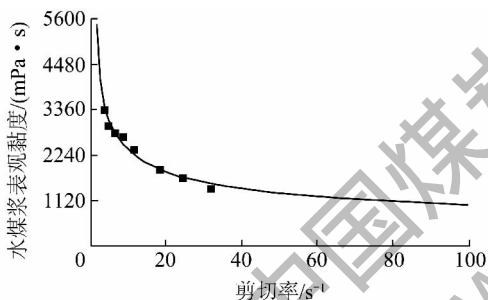


图4 添加剂用量为 1.2% 的水煤浆流变曲线

2.1.3 最大成浆浓度试验

在粗细煤粉质量比 6:4、萘系添加剂用量 1.2% 的条件下,研究水煤浆浓度对表观黏度的影响,具体如图 5 所示。由图 5 可知,随着水煤浆浓度的增加,其表观黏度逐渐升高。当制浆浓度为 60% 时,表观黏度为 1153 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,小于 1200 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,实际浓度达到 60.1%;当制浆预设浓度为 61% 时,实际浓度可达 61.1%,表观黏度为 1725 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,大于水煤浆规定的最高黏度 1200 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。因此,确定新疆型煤的最大成浆浓度为 60.1%。

成浆浓度 60.1% 的水煤浆流变曲线如图 6 所示。由图 6 可知,粗细煤粉比为 6:4,添加剂用量为 1.2%,水煤浆浓度为 60% 时,所得水煤浆浆体为假塑性流体,具有剪切变稀的特性。

2.2 褐煤、半焦、型煤半焦成浆性对比

在粗细煤粉质量比 6:4、萘系添加剂用量

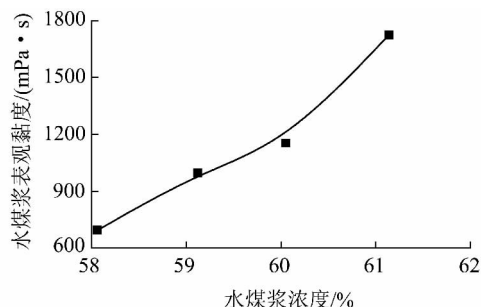


图5 表观黏度与水煤浆浓度关系

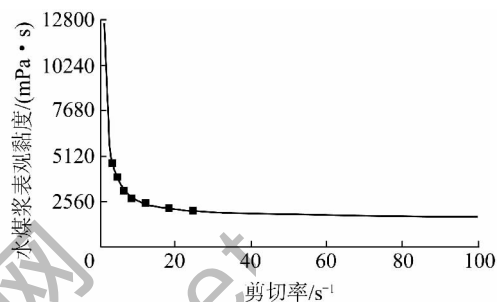


图6 成浆浓度 60.1% 的水煤浆流变曲线

1.2% 的条件下,分别确定褐煤和半焦的最大成浆浓度。褐煤、半焦和型煤半焦的成浆性参数见表 1。

表1 褐煤、半焦、型煤半焦成浆性对比

样品	0.074 mm 煤粉 质量分数/%	添加剂 用量/%	表观黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	实际浓 度/%
褐煤	66.57	1.2	1176	48.7
半焦	69.58	1.2	1006	56.8
型煤半焦	67.94	1.2	1153	60.1

由表 2 可知,褐煤成浆浓度仅为 48.7%,黏度为 1176 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;半焦成浆浓度为 56.8%,比原煤增加 8.1%,黏度为 1006 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;型煤半焦成浆浓度达到 60.1%,比原煤增加 11.4%,比半焦增加 3.3%,黏度为 1153 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。说明褐煤经热解加工后,成浆性大幅提高;若在一定压力下成型后热解加工,其成浆性可进一步提高。新疆褐煤型煤半焦制备的水煤浆实现了制浆浓度大于 60%,浆体黏度小于 1200 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

3 原理分析

通过煤样工业分析和表面结构分析褐煤、半焦、型煤半焦成浆性递增的原因。煤样工业分析、表面结构分别见表 2、表 3。

由表 2 可知,褐煤属低变质程度煤, M_{ad} 较高,为 17.32%。原煤经过不同工艺(热解,成型热解)提

质改性后, M_{ad} 均明显降低。半焦 M_{ad} 为 5.69%, 型煤半焦 M_{ad} 为 6.43%。水分越低水煤浆成浆性越好, 说明提质后煤样的成浆性得以提高。型煤半焦水分略高于半焦是由于成型阶段添加剂吸水导致, 从成浆结果来看, 这部分水分对型煤半焦的成浆性影响不大。

表 2 煤样工业分析

样品	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d
褐煤	17.32	9.65	41.02	53.29
半焦	5.69	14.70	17.10	70.71
型煤半焦	6.43	26.34	18.30	60.18

表 3 煤样表面结构

样品	单点平均 孔半径/nm	多点 BET 比表 面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	单点总孔容积/ ($mL \cdot g^{-1}$)
褐煤	9.88	4.110	0.020502
半焦	7.78	5.849	0.022759
型煤半焦	6.11	10.505	0.032114

褐煤经热解加工后灰分升高。褐煤灰分为 9.65%, 半焦为 14.70%, 型煤半焦为 26.34%。由于采用添加无机黏结剂的成型工艺, 型煤半焦灰分大幅增加。经过热解及成型热解后, 半焦产物挥发分显著降低、固定碳升高。

由表 3 可知, 褐煤单点平均孔半径为 9.88 nm, 半焦为 7.78 nm, 型煤半焦为 6.11 nm。随着提质改性程度的提高, 煤样孔半径减小, 说明褐煤经热压提质改性后, 煤化度升高, 煤结构渐趋紧密, 孔隙率降低, 而这种结构的变化有利于提高褐煤成浆性。半焦及型煤半焦结构中, 以中孔为主, 比表面积呈升高趋势, 这是由于温度较高时褐煤生成大量气体产物, 孔隙结构变大, 比表面积增加。随着提质改性程度的提高, 孔容积变化趋势有所上升但不明显。煤的表面结构及孔隙体系经热压作用后, 煤样煤化度提高, 出现了类烟煤结构, 而这种结构的变化有利于提高褐煤成浆性。

4 结 论

1) 型煤半焦的最佳级配为粗细煤粉质量比 6:4, 最佳添加剂用量为 1.2%, 最大成浆浓度为 60.1%。在级配、添加剂用量相同的条件下, 褐煤和半焦的最大成浆浓度分别为 48.7% 和 56.8%。半

焦比褐煤最大成浆浓度提高 8.1%, 型煤半焦比褐煤和半焦的最大成浆浓度分别提高 11.4% 和 3.3%。

2) 褐煤经热解成型加工后, 水分和挥发分降低, 固定碳升高, 孔半径减小, 比表面积逐渐增大, 孔容积变化不明显。说明褐煤经热压提质改性后, 煤化度升高, 煤的结构渐趋紧密, 趋于烟煤特征, 孔隙率降低, 这种结构的变化有利于提高褐煤成浆性。型煤半焦保持了原煤良好的化学反应活性, 制得的水煤浆浓度大于 60%, 表观黏度小于 1200 mPa·s, 使褐煤型煤半焦成为优质的水煤浆气化原料。

参考文献:

- [1] 刘明强, 刘建忠, 王睿坤, 等. 热解温度对褐煤半焦成浆特性影响的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(8): 36-43.
- [2] 初 荣, 高晶晶. 褐煤低温热解提质试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 95-99.
- [3] 尹立群. 我国褐煤资源及其利用前景[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(8): 12-14.
- [4] 刘烨炜, 张胜局, 何国锋, 等. 褐煤改性对水煤浆浓度影响的研究[J]. 煤质技术, 2013(1): 8-10, 17.
- [5] 崔秀玉, 雷晓平, 杨向福, 等. 浅谈中国水煤浆技术的开发与应用[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(4): 13-16.
- [6] 虞育杰. 褐煤水热脱水提质制备高浓度水煤浆的基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 2-3.
- [7] 朱书全. 褐煤提质技术开发现状及分析[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 1-4.
- [8] 段清兵, 梁 兴, 张胜局, 等. 提高神华煤气化水煤浆浓度的可行性研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(2): 49-52.
- [9] Shi-feng ZHU, Mo CHU, Fei-xiang ZHAO. Study on the comparison of the pyrolysis gas release of lignite and its briquette[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 18(2): 177-181.
- [10] 马艳梅, 纪 龙, 赵洪宇, 等. 褐煤制浆和配煤制浆技术[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(4): 49-60.
- [11] 陈 鹏. 中国煤炭性质、分类和利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 30-42.
- [12] 高志芳. 提质褐煤制浆及配煤成浆特性的研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2009: 17-33.
- [13] 赵卫东. 低阶煤水热改性制浆的微观机理及燃烧特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009: 14-41.
- [14] Favas G, Jackson W R, Marshall M. Hydrothermal dewatering of lower rank coals: 3. high-concentration slurries from hydrothermally treated lower rank coals[J]. Fuel, 2003, 82(1): 71-79.
- [15] Chen R, Wilson M, Leong Y K *et al.* Preparation and rheology of biochar, lignite char and coal slurry fuels[J]. Fuel, 2011, 90(4): 1689-1695.
- [16] GB/T 18856.4—2008, 水煤浆试验方法 第 4 部分: 表观黏度测定[S].
- [17] GB/T 18855—2008, 水煤浆技术条件[S].