

文章编号: 0253-2409(2014)02-0150-08

全温度段裂解提质对锡盟褐煤成浆特性的影响

李燕, 王智化, 梁晓晔, 黄镇宇, 刘建忠, 周俊虎, 岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室 热能工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要:通过对锡盟褐煤进行涵盖高、中、低完整温度段的裂解提质,研究了裂解过程对煤质特性、成浆浓度、浆体流变特性以及稳定性的影响。对锡盟褐煤在隔绝空气条件下裂解,测量不同浓度浆体的黏度,并对剪切速率和表观黏度进行拟合得到不同浆体不同浓度的流变特性曲线,根据国标规定方法测量浆体的实际浓度以及浆体稳定性。并从裂解过程中样品表面官能团和孔隙结构变化角度分析裂解对锡盟原煤及半焦成浆特性的作用机理。实验结果表明,裂解过程可以减少样品中的含氧官能团,降低其亲水性,有利于成浆浓度的提高,成浆浓度随裂解温度的升高呈现先增大后减小的变化趋势,但是裂解对浆体的稳定性有负面影响。随裂解温度的提高,含氧官能团的分解导致半焦的孔隙结构发生显著变化,平均孔径先减小后增大,比表面积和孔容积呈先增大后减小趋势。

关键词:裂解;水煤浆;半焦;成浆特性;官能团;孔隙结构

中图分类号:TK227 **文献标识码:**A

Influence of pyrolysis temperature on slurry characteristics of Ximeng lignite char

LI Yan, WANG Zhi-hua, LIANG Xiao-ye, HUANG Zhen-yu, LIU Jian-zhong, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization,

Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Ximeng lignite was pyrolyzed at different temperatures and different characteristics including coal property, slurry ability, rheological behavior and stability of coal water slurry made from char were investigated. Pyrolysis was conducted in absence of air. Viscosities of different density slurries were measured and the curves of rheological behavior were fit through shearing rate and apparent viscosity. Actual slurry density and stability was measured according to national standard method. The mechanism of pyrolysis for raw coal and char slurry was analyzed through the alteration of surface functional groups and pore structure. The results show that pyrolysis could reduce oxygen-containing functional groups in samples and bring down their hydrophilicity, which is benefit to the improvement of slurry density. Water slurry density shows first an increase, and then decrease with the rise of temperature. Pyrolysis seems to be unfavorable to the stability of slurry. Pore structure is changed a lot through pyrolysis due to the decomposition of oxygen-containing groups. Specific surface area and pore volume first increase, and then decrease, but average pore diameter shows a totally opposite trend.

Key words: pyrolysis; coal water slurry; char; slurry property; functional groups; pore structure

近年来,由于能源紧张、煤炭价格显著上涨,价格相对低廉的褐煤开发利用开始被重视起来。中国褐煤资源丰富,已探明的褐煤保有储量高达 1.3×10^{11} t, 约占中国煤炭储量的 13%。但由于褐煤不易储存和运输的特点,必须对其进行提质加工,以适应环保运输要求,利于大规模利用。世界各国关于褐煤提质技术进行了大量的研究^[1~3], 提质褐煤的含水量显著降低,从而节约了褐煤的运输成本。

褐煤的 H/C 原子比较高,且其结构单元中有较多的羧基、氧桥、羰基和亚甲基,具有较高的裂解气化活性,是煤基裂解气化很有前景的原料煤^[4~6]。

褐煤因其内部丰富的毛细孔及其煤核结构支链上羧基、羟基等酸性含氧官能团较多而不能制取高浓度的水煤浆,在水煤浆气化炉中利用困难。经过裂解产生的褐煤半焦具有低水分、低灰分、高固定碳含量、高反应活性等特点,可以制备出成浆性能优良的水煤浆^[7,8]。刘明强等^[9]通过对褐煤中低温裂解,得出褐煤半焦成浆特性随裂解温度的升高而升高的结论,但对高温条件下的裂解特性缺乏研究。因此,以煤基多联产为基础,研究其不同温度下裂解半焦的成浆特性对褐煤的综合利用具有重要意义。

实验以中国典型褐煤为原料,采用裂解法对褐

收稿日期: 2013-05-25; 修回日期: 2013-08-26。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2012CB214906)。

联系作者: 王智化(1977-), 男, 教授, 主要从事煤粉高效低污染燃烧、多种污染物一体化协同脱除等, E-mail: wangzh@zju.edu.cn。

煤进行提质处理,将褐煤在隔绝空气的条件下加热到 400 ~ 1 000 °C,温度范围涵盖低温裂解(低于 600 °C)、中温裂解(600 ~ 800 °C)和高温裂解(高于 800 °C),经过脱水、有机基团分解、焦油和挥发分的析出之后,得到固体半焦。然后利用裂解得到的半焦制备水煤浆,研究不同裂解终温对半焦成浆特性、流动性及稳定性的影响。利用多联产裂解制备高品质的水煤浆,不但能够实现多联产半焦的综合利用,还能够推进中国褐煤资源化利用的进程。

1 实验部分

表 1 锡盟原煤与烘干煤样的煤质分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Ximeng lignite

Specimen	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				$Q_{dw,ad}/$ ($J \cdot g^{-1}$)	Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				
	M	A	V	FC		C	H	N	S	O
XM raw coal	28.25	14.02	27.81	29.92	15 459	39.37	2.45	0.60	0.52	14.43
XM dry coal	0.50	19.44	38.57	41.49	23 137	58.10	3.40	0.83	0.72	17.01

1.2 半焦制备

裂解实验在 HMX1700-30 型箱式气氛炉中进行。称取 300 g 左右粒径 150 μm 以下的原煤平铺于瓷舟中,瓷舟置于气氛炉中。将气氛炉密封好之后通入 2 MPa 左右 N_2 进行检漏,检漏后,用真空泵将炉内的气体抽出,然后再通入 N_2 至炉内压力为微正压,使得炉内裂解气氛为惰性气氛,然后加热到设定裂解终温,加热速率为 10 °C/min,并在终温停留 30 min,设定的终温分别为 400、500、600、700、800、900、1 000 °C。制备好的半焦用密封袋密封,防止水分复吸。

1.3 浆体制备

采用干法制浆,按照设定的浓度与浆量,称量所需的煤粉或半焦、去离子水及添加剂,添加剂采用亚甲基萘磺酸钠-苯乙烯磺酸钠-马来酸钠(NDF)分散剂,加入量为干煤粉质量的 0.8%。为使添加剂均匀地分散在水煤浆中,先将添加剂与水加入钢杯中以 200 r/min 的速率搅拌 5 min。然后加入煤粉或半焦,在 1 000 r/min 的速率下搅拌 20 min 制得浆体。

1.4 浆体的黏度和流变特性测量

使用 HAAKE VT550 型黏度计测量浆体的表观黏度和流变特性。向测量容器内注入适量浆体,测量温度维持在 (20 ± 0.1) °C,在仪器控制端根据 GB/T18856.4—2002^[10] 规定的方法输入测量程序:第一阶段,剪切速率从 0 匀速上升至 100 s^{-1} ;第二阶段,当剪切速率达到 100 s^{-1} 后,每隔 30 s 记录一次黏度数据,共计 10 组,10 组数据的平均值即为浆体的

1.1 煤质分析

选用内蒙古锡盟地区的褐煤作为原料煤,以下简称 XM 煤, XM 原煤的煤质分析结果见表 1。空干原煤使用球磨机磨至细粉,筛取粒径 150 μm 以下的煤粉作为原料煤样。褐煤的高水量是影响褐煤成浆的一大问题。为了比较裂解与直接烘干对成浆特性的影响,实验中将筛分后的原煤放入干燥箱中在 105 °C 下持续干燥 2 h,得到烘干煤样,以下简称 XM 烘干煤,煤质分析见表 1。

表观黏度;第三阶段,剪切速率从 100 s^{-1} 均匀地降至 0。升温阶段测得的浆体表观黏度和相应的剪切速率之间的关系即为浆体的流变特性。

1.5 浆体实际浓度测量

按照 GB/T 18856.2—2002 标准中规定的干燥方法对水煤浆实际浓度进行测量。称取 3 g 左右的水煤浆放入坩埚中,在 105 °C 的烘箱中干燥 2 h,干燥后样品的质量占原样质量的百分数即浆体的实际浓度。

1.6 浆体稳定性测量

本实验采用析水法测定水煤浆的稳定性:称取一定量浆体置于密闭容器中,静置 7 d 后浆样上层会析出一定量的清液,用滴定管吸出上层清液,称量上层清液占原浆体质量的百分比,即为析水率。析水率越低,表明浆体稳定性越好。

1.7 煤表面官能团测量

煤表面含氧官能团如酚羟基、羧基、甲氧基等直接决定了煤的最高内在含水量和煤的亲疏水性质,而煤的这些性质直接影响了煤的成浆性。另外,煤结构中苯环结构的含量也能在一定程度上反映出煤的缩聚程度。通过红外光谱中官能团结构的特征峰的强度可以反映出官能团含量的多少,从而大致了解煤的成浆效果。

使用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪分析样品的基团组成。将少量煤样或焦样与干燥的溴化钾按 1:20 的比例,在红外灯下混合并研磨均匀,压制成片进行红外光谱分析。

1.8 煤样的孔隙结构测量

采用 Micromeritics 公司的 Tristar 3000 型全自动比表面积和孔隙分析仪对原煤和半焦进行分析。为了去除样品中裂隙和孔表面的污染物分子,在测试之前将样品至于真空中,在 200 °C 下脱气 3 h。脱气结束后,称取 0.5 g 左右的样品置于液氮环境下进行孔隙结构特性的分析,由计算机自动采集氮吸附和解附过程样品的孔隙特性数据。

2 实验结果与分析

2.1 裂解对煤质的影响

为了掌握不同裂解温度对煤样的作用,对不同温度裂解得到的半焦作了工业分析和元素分析,结果见表 2。对比表 1 和表 2 中的数据,锡盟原煤有

28.25% 的水分,而裂解和烘干后的样品的水分含量则显著下降。400 °C 半焦水分含量降到了 1.51%,降幅达到 94.7%。随着裂解温度的升高,裂解得到的半焦水分含量进一步下降,1 000 °C 半焦的水分含量只有 0.34%。说明裂解能够有效脱除褐煤的水分,经过裂解改性之后褐煤的固水能力显著下降。挥发分方面,原煤的挥发分为 27.81%,烘干煤由于干燥温度只有 105 °C,没有挥发分析出,所以随着水分的降低,烘干煤的挥发分含量升高至 38.57%,见表 1。而裂解过程中挥发分会部分析出,400 °C 半焦的挥发分含量为 24.92%,随着裂解温度的升高,样品的挥发分含量急剧下降,700 °C 半焦的挥发分已降至 4.35%,1 000 °C 半焦的挥发分只有 1.94%。

表 2 裂解半焦的工业分析与元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analysis of different temperature pyrolyzed char

Specimen	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				$Q_{dw,ad}$ $/(J \cdot g^{-1})$	Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				
	M	A	V	FC		C	H	N	S	O
400 °C char	1.51	19.13	24.92	54.44	24 649	61.67	3.53	1.03	1.28	11.85
500 °C char	1.19	22.46	13.42	62.93	26 484	69.00	2.66	1.03	1.14	2.52
600 °C char	0.84	21.83	13.20	64.13	27 113	69.01	2.43	1.08	1.32	3.49
700 °C char	0.76	24.79	4.35	70.10	24 396	67.97	0.72	0.63	0.64	0.59
800 °C char	0.50	25.13	1.90	72.47	26 072	72.50	0.16	0.50	1.13	0.08
900 °C char	0.23	26.17	2.35	71.25	25 382	71.67	0.11	0.60	1.10	0.12
1 000 °C char	0.34	25.01	1.94	72.71	25 737	73.01	0.08	0.49	1.03	0.04

样品的 O/C 原子比是影响水煤浆成浆特性的一个重要参数,一般来说,O/C 原子比越大成浆性能越差。O/C 原子比反映了煤中含氧官能团的多少,这些含氧官能团包括羰基、羟基、羧基等。随着煤的变质程度的增加,一些极性官能团的数量会减少,O/C 原子比降低,对水的吸附能力下降,使煤的成浆浓度得到提高。根据表 1 和表 2 的数据,绘制了原煤、烘干煤及半焦中 O/C 原子比的变化趋势,见图 1。随着裂解温度的提高,样品中的 O/C 原子比逐渐下降,因为随着裂解的进行,煤中含氧官能团分解,产生 CO、CO₂、H₂O 等含氧气体或大分子焦油,从而降低了煤的含氧量。裂解终温越高,含氧官能团分解程度越深,裂解得到的半焦 O/C 原子比也就越低。O/C 原子比的降低表明裂解处理后样品的煤化程度增加,半焦的煤化程度随裂解终温的升高而升高。

2.2 裂解对半焦表面官能团的影响

煤由大分子结构组成,结构上的支链十分复杂,较为典型的支链有 -CH₃、-CH₂、含氧基团、苯环、环烷烃等。

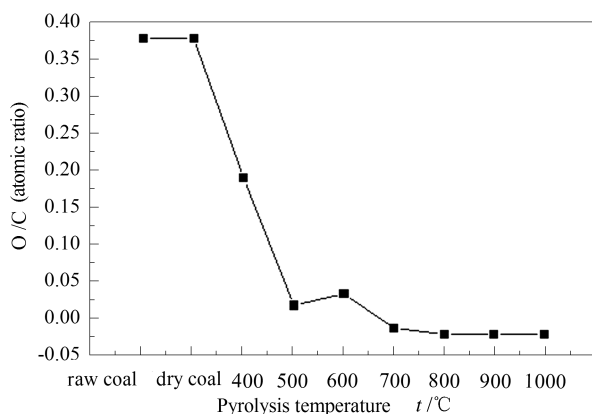


图 1 原煤及半焦中 O/C 原子比的变化
Figure 1 O/C atomic ratio tendency in raw coal and char

这些基团在煤的红外光谱图上具有不同的特征峰,对红外光谱图上吸收带的分析,可以了解煤中有机质的化学结构及其变化^[11]。裂解前后各样品的红外光谱图见图 2。从图 2 中可以看到,裂解前后各样品的红外光谱特征峰位置比较相近,说明裂解前后各样品所含官能团种类相同,但各特征峰的峰高和峰宽存在差异,说明裂解过程中官能团的数量

有变化。

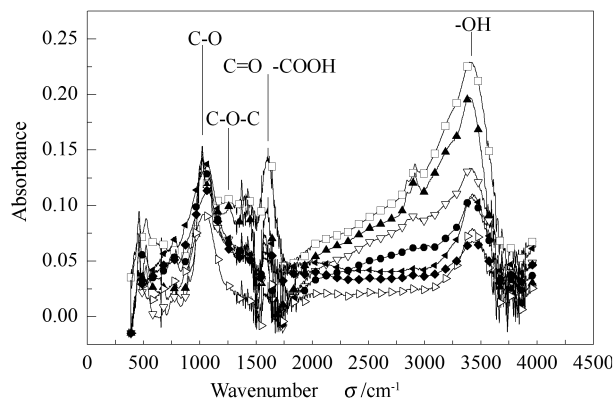


图2 锡盟褐煤和半焦的傅里叶红外吸收光谱图

Figure 2 Fourier infrared absorption spectra of Ximeng lignite and chars

□: raw coal; ▲: dry coal;
▽: 400 °C char; ●: 600 °C char;
▷: 700 °C char; ◀: 800 °C char; ◆: 1 000 °C char

在红外光谱图中,1 050 cm^{-1} 附近对应 C-O 键;1 260 cm^{-1} 附近对应煤中的醚氧键;1 440 cm^{-1} 附近的吸收带是 CH_3 基的特征吸收,是由 CH_3 的反对称变形振动引起的;1 600 cm^{-1} 处附近的芳香 C=C 伸缩振动,是苯环的骨架振动;1 700 cm^{-1} 是判断羧基的特征峰;2 925 cm^{-1} 附近的吸收峰表征脂肪烃中的亚甲基 CH_2 的反对称伸缩振动,在绝氧热处理过程中,脂肪类 C-H 物质基本随挥发分物质的析出而消失,所以,裂解半焦该波段的 FT-IR 谱图较为平坦^[12]。3 400 cm^{-1} 处较宽的吸收带对应酚、醇、羧酸、过氧化物、水中的·OH,其受水分影响最大,所以,随着裂解终温的升高,煤中水分含量减少,此处峰高也随之降低^[13,14]。在研究裂解温度对煤的有机结构的影响过程中,当裂解温度超过 700 °C 时,部分官能团的峰值反而有所增加,因为随裂解温度的升高,在高温裂解过程中煤的孔隙部分结构坍塌,导致孔隙中部分官能团没有析出。

Solomon 等^[15]提出,采用芳氢与脂氢比例来描述煤成焦过程中大分子的结构变化情况,比值越大,表明芳氢含量越高,煤化程度越高。研究以 3 000 ~ 3 130 cm^{-1} 样品的吸收强度表示样品中芳氢的含量,以 2 700 ~ 3 000 cm^{-1} 样品的吸收强度表示脂氢的含量^[12,13]。各样品的芳氢/脂氢比随裂解终温变化见图 3。由图 3 可知,随着裂解终温的升高,芳氢/脂氢比先是逐渐增大,由原煤的 0.915 升至最高的 1.027(裂解终温为 800 °C),然后又降至 1.014,说明裂解能提高褐煤的煤化程度,这个趋势与半焦的

成浆浓度变化趋势基本一致。

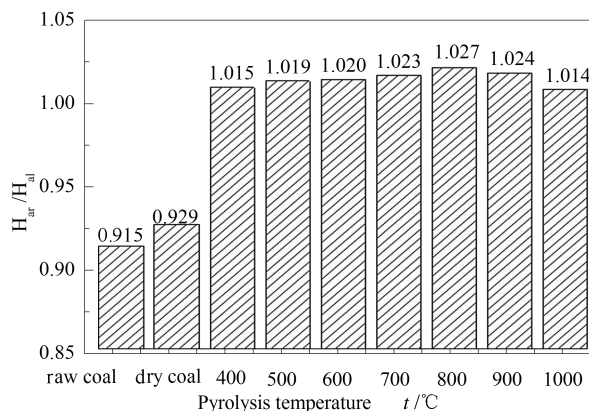


图3 芳氢/脂氢随裂解温度的变化

Figure 3 Alteration of hydrogen rate between aromatic hydrocarbon and aliphatic carbon along with pyrolysis temperature

高煤化程度煤含有的亲水性含氧基团少,具有较强的疏水性,成浆性好,因此,裂解能够使褐煤的成浆性能得到显著改善^[9]。但是在过高的温度下(900、1 000 °C),芳氢/脂氢比值有所下降。因为在这个温度下半焦的孔隙结构中微孔比例增加,反而使得部分挥发分及亲水性基团未能脱离半焦表面,从而影响了半焦成浆浓度的进一步提高。这一点与红外光谱分析所得结论一致。此外,半焦表面含氧官能团吸光强度曲线中,800 与 1 000 °C 的曲线都高于 700 °C 的曲线,这两个温度下制得半焦的官能团变化趋势与下文半焦孔隙特性的变化趋势一致。

2.3 裂解半焦的孔隙特性变化

煤在裂解过程中,煤中的水分会首先被脱除,然后煤表面的各种含氧官能团在热作用下发生分解,形成燃气和焦油析出,煤的孔隙结构受到破坏。随着裂解温度的不同,煤的孔隙结构受到破坏的程度不同,表 3 表示了煤的孔隙结构随裂解终温的变化。

表3 锡盟原煤及半焦的孔隙特性

Table 3 Pore characteristic of Ximeng coal and chars

Specimen	Pore diameter d/nm	Surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Raw coal	12.30	2.36	0.0073
Dry coal	11.4	2.83	0.0081
400 °C char	7.28	4.87	0.0089
600 °C char	2.84	23.60	0.0170
700 °C char	1.96	231.00	0.1100
800 °C char	2.11	269.00	0.1400
1 000 °C char	2.46	151.00	0.0930

由表 3 可知,随着裂解温度的升高,样品的平均

孔径出现先减小后增大的变化,而比表面积和总孔容积都呈现了先增大后减小的趋势。在裂解过程中,煤中挥发分逸出,产生大量的新孔,使得半焦的孔容积与比表面积明显高于原煤。但是,当温度超过800℃后,由于温度太高,部分孔结构崩溃或坍塌,使得比表面积和总孔容积都有所减小;同时部分微孔被堵塞,影响了半焦的进一步裂解,这与图2的结论是一致的。烘干煤的孔隙特性与原煤相近,可见直接干燥对煤的孔隙特性几乎没有影响。孔径小于2 nm的孔隙为微孔,孔径在2~30 nm的孔隙为中孔,孔径大于30 nm的孔隙为大孔。随裂解温度的变化,锡盟褐煤及其半焦的孔隙结构变化见图4。

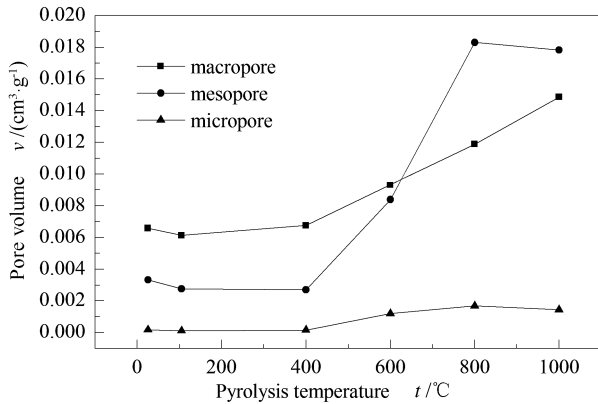


图4 空隙结构随裂解温度的变化

Figure 4 Pore structure alteration along with pyrolysis temperature

从图4中可以看到,大孔、中孔、微孔随裂解温度的升高都有所增大,中孔增大的趋势更明显。随着裂解温度的升高,煤中含氧官能团分解程度加深,导致煤中不同孔径的孔隙有不同程度的增加,同时,O/C原子比显著降低,增强了煤表面疏水性,有利于半焦成浆浓度的提高。微孔的有效孔容积的大小与浆体的存储性质有关,微孔有效孔容积较大时将加速煤浆分散产生硬沉淀,对水煤浆的稳定性产生不利影响^[16]。半焦中微孔孔容明显高于原煤及烘干煤的微孔孔容,因此,裂解对水煤浆的稳定性会造成一定影响。

2.4 裂解半焦的成浆特性

图5为锡盟褐煤裂解前后制取的水煤浆定黏浓度特性曲线。水煤浆的定黏浓度是衡量水煤浆成浆特性的重要指标,工业应用水煤浆黏度通常为1000 mPa·s。将剪切速率为100 s⁻¹、表观黏度达到1000 mPa·s时的浆体浓度定义为最大成浆浓度。定黏成浆浓度越大,则表示煤样的成浆性越好。

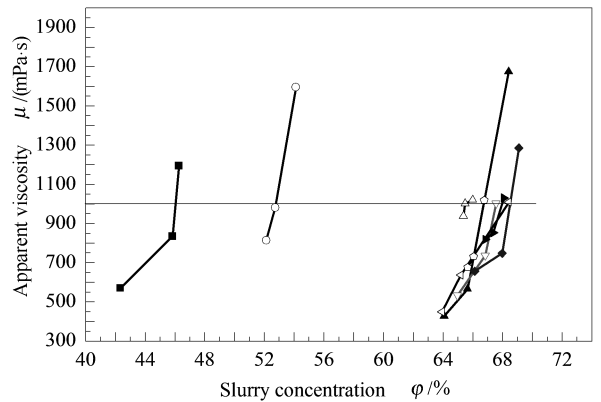


图5 裂解提质前后样品的定黏成浆浓度

Figure 5 Slurry density at 1000 mPa·s before and after pyrolysis

■: raw coal; ○: dry coal; ▲: 400℃ char;
▽: 500℃ char; ◆: 600℃ char; ◁: 700℃ char;
▶: 800℃ char; ◇: 900℃ char; △: 1000℃ char

实验采用直线内插法计算定黏浓度^[17],定黏浓度随裂解温度的变化趋势见图6。由图6可知,裂解处理后,锡盟褐煤的成浆性能得到了显著的改善,定黏浓度从提质前的46.02%提高到了65%以上。直接烘干煤样制备的水煤浆的定黏浓度只有52.76%,相比原煤的46.02%略有提高,但烘干煤水煤浆的定黏浓度还没有达到水煤浆工业应用标准。因为直接烘干的过程主要除去了褐煤中的外在水分,对内在水分和挥发分几乎没有影响,煤中的内水和丰富的含氧官能团仍然是制约煤浆浓度提高的重要因素。

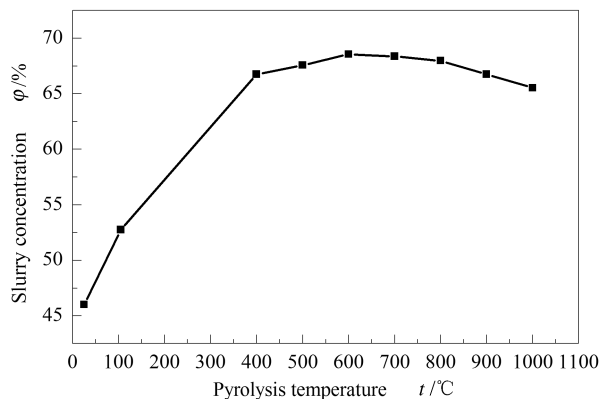


图6 裂解前后水煤浆定黏浓度随裂解终温的变化

Figure 6 Slurry density alteration at 1000 mPa·s before and after pyrolysis

与此相比,裂解能够改善半焦成浆性的原因是褐煤半焦内水和含氧官能团显著下降,煤阶显著提高。由表2可知,内水和含氧量的减少表明半焦样品表面的亲水性减弱,浆体中的自由水含量增加,有

利于降低水煤浆的黏度,提高其成浆性能^[18,19]。半焦的成浆浓度并没有随裂解温度呈单调上升趋势。半焦的定黏成浆浓度在 600 °C 达到最高值 68.55%, 此后随着裂解温度的升高,半焦的成浆浓度有所下降,1 000 °C 半焦的浓度降至 65.52%, 仍然高于国标中 GBT 18855—2008 水煤浆技术条件^[20] 中浓度要求的一级标准。高温裂解半焦成浆浓度降低是因为高温下裂解使得半焦中部分孔隙结构坍塌,导致进入孔隙的自由水量减少,成浆浓度降低。由此可见,裂解能够有效提高褐煤的成浆特性,是一种很有潜力的褐煤提质利用技术。

2.5 裂解半焦水煤浆的流变特性

水煤浆的流变特性主要研究浆体的流动和变形,即剪切速率与剪切应力之间的关系,对水煤浆的输送和雾化性能都有着直接的影响。多数水煤浆表现出显著的非牛顿流体特性,理想的水煤浆应呈假塑性流型^[21]。假塑性流体表观黏度随着剪切速率的增加而降低,呈现“剪切变稀”的流变特性^[18]。在浆体浓度超过 40% 时可以使用屈服-幂率模型对浆体的流变特性参数进行拟合^[13]:

$$\tau = \tau_y + K \cdot \gamma^n \quad (1)$$

式中, τ 为剪切应力,Pa; τ_y 为屈服应力,Pa; K 为稠度系数,Pa·s, K 值越大,说明浆体越稠,表观黏度越大; γ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为流变指数, $n=1$ 时为牛顿流体, $n>1$ 时为胀塑性流体; $n<1$ 时为假塑性流体。

锡盟褐煤裂解前后水煤浆流变特性曲线见图 7。原煤、烘干煤和不同温度裂解得到的半焦水煤浆的流变特性都呈现“剪切变稀”的特性,表观黏度都随剪切速率的增加而降低,即为假塑性流体。同一种浆体的屈服应力 τ_y 一般随浆体浓度的增加而增大。浆体受到剪切时会产生剪切应力,当浆体浓度越大,颗粒在浆体中越密集,受到剪切时产生的剪切应力也就越大,所以屈服应力随浓度的增加而增大。同时,稠度系数表征浆体黏度的变化,同一种浆体浓度越高,黏度越大,稠度系数也就越大。浆体浓度越低, n 值越大,更接近于牛顿流体,因为浓度越低浆体中自由水份越多,在浆体中起润滑作用,使得浆体在受剪切过程中表现出近牛顿流体的特征。反之,高浓度就更接近假塑性流体。

图 8 表示不同温度裂解的半焦在相同成浆浓度(66.0%)下流变特性参数的变化。由图 8 可知,屈服应力和稠度系数都随裂解温度的升高先降低后增加,表明中高温裂解有利于提高浆体的流变特性。

600 °C 裂解半焦成浆性能最好,在相同浆体浓度下自由水含量较多,因此,稠度系数最小,受剪切时产生的屈服应力也最小。

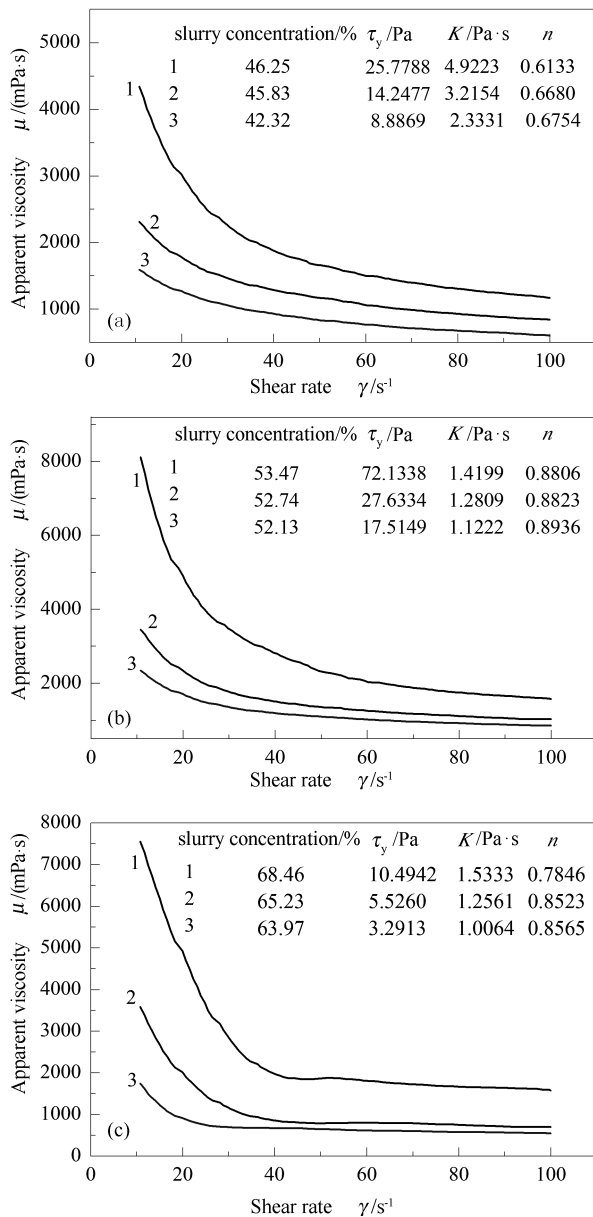


图 7 锡盟褐煤裂解前后水煤浆流变特性曲线

Figure 7 Rheological behavior of Ximeng lignite before and after pyrolysis

- (a): rheological behavior of Ximeng lignite;
 (b): rheological behavior of dry Ximeng lignite;
 (c): rheological behavior of Ximeng char pyrolyzed at 700 °C

2.6 裂解半焦水煤浆的稳定性

析水率在一定程度上反映了水煤浆的稳定性,一般来说,析水率越小表明浆体中煤粉与水之间耦合的状态比较好,浆体就越稳定。不同温度下裂解得到的半焦制备的水煤浆静置 7 d 后的析水率见图 9。

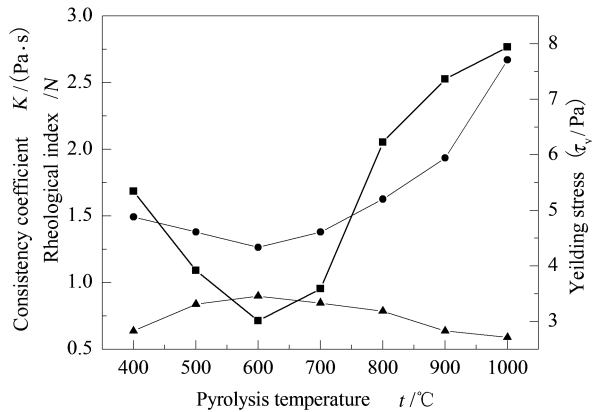


图8 浓度为66.0%时各半焦制得水煤浆的流变特性参数

Figure 8 Char slurry rheological behavior parameter at the density of 66.0%

●: consistency coefficient K ;
▲: rheological index n ; ■: yielding stress τ_y

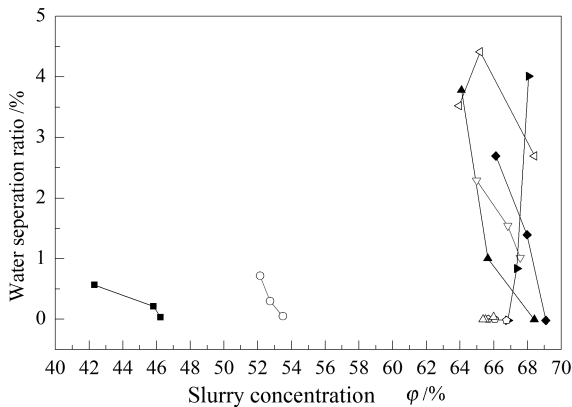


图9 裂解前后浆体析水率变化

Figure 9 Syneresis rate alteration before and after pyrolysis

■: raw coal; ○: dry coal; ▲: 400 °C char;
▽: 500 °C char; ◆: 600 °C char; ◁: 700 °C char;
▶: 800 °C char; ◇: 900 °C char; △: 1000 °C char

从图9中可以看到,所有样品的析水率都小于5%。对于裂解温度低于700 °C的半焦水煤浆,析水率随着浆体浓度的增加而减小,表明半焦水煤浆浓度越大,稳定性越好。在制浆过程中,在分散剂与搅拌作用下,浆体中的固体颗粒与液体相互作用形成结构单元,而非牛顿流体中这些结构呈无序排列,形成一定的空间网状结构,这种空间网状结构能有效阻止煤颗粒的团聚沉淀。浆体浓度越大,固相颗粒越多,这种空间网状结构越密集,浆体中固体颗粒沉降受到的阻力也就越大,浆体也就越稳定。值得注意的是,在高温裂解半焦制得的浆体中,浆体稳定性随浓度的增加有降低的趋势。过高的裂解温度使得半焦中孔隙结构坍塌,部分孔隙堵塞,进入孔隙的自由水相对较低,在相对较低的浓度下已经达到饱和,此时如果再增加煤粉的浓度,煤粉颗粒在浆体中将

会更加致密,颗粒与颗粒之间的作用力将会大于颗粒与水之间的作用力,从而导致浆体的自由水容易析出,降低了高温裂解半焦的稳定性。

原煤和烘干煤中因为保留了大量的羟基和羧基等亲水基团,固水能力强,使得原煤和烘干煤的稳定性较之裂解半焦水煤浆的稳定性高。随着裂解温度的升高,亲水基团呈现先减少后增多的变化趋势,同时裂解半焦制得浆体的稳定性呈现先减小后增加的趋势。由此可知,亲水基团虽然制约着水煤浆浓度的提高,但是对水煤浆的稳定性有着积极的作用。

3 结论

对锡盟褐煤进行裂解提质,利用裂解得到的半焦制备水煤浆,研究了半焦的成浆特性以及裂解终温对半焦成浆特性的影响,并将直接干燥与裂解处理后褐煤的成浆特性进行了比较。

随着裂解温度的升高,煤中的水分和挥发分逐渐降低。400 °C半焦的水分含量降到了1.51%,降幅达到了94.7%,1000 °C半焦的水分只有0.34%;原煤挥发分含量为27.81%,至1000 °C时半焦挥发分含量降至1.94%,说明裂解能够有效脱除褐煤的水分和挥发分,降低褐煤的固水能力和O/C原子比,O/C原子比由原煤的0.3632降至1000 °C半焦的0.0005,提高褐煤的煤化程度。

裂解半焦的成浆性相比原煤和烘干煤都有显著的提高,定黏成浆浓度由原煤的46.02%提高到了65%以上,但成浆浓度并不随裂解终温的升高单调上升,在600 °C中高温裂解时半焦成浆浓度达到最高。

原煤、烘干煤及半焦水煤浆均呈现“剪切变稀”的特征。随着浆体浓度增大、屈服应力和稠度系数增大,流变指数变小,浆体更接近假塑性流体。相同浓度的半焦水煤浆,流动性随裂解温度的升高先增强后减弱。浆体稳定性方面,因为亲水性官能团的减少,疏水性增强,半焦制得的浆体稳定性不如原煤和烘干煤制得浆体的稳定性好。

随着裂解温度的提高,半焦的平均孔径先减小后增大,原煤平均孔径为12.30 nm,700 °C半焦平均孔径为1.96 nm,而1000 °C半焦平均孔径增大到2.46 nm。由于含氧官能团的分解,比表面积和总孔隙容积呈先增大后减小趋势,有利于半焦成浆。直接干燥对煤的孔隙特性几乎没有影响。

参考文献

- [1] 阎军, 鞠文斐, 于秀菊. 滚筒式褐煤干燥提质技术及经济性分析[J]. 煤炭工程, 2012, (12): 64-65.
(YAN Jun, JU Wen-fei, YU Xiu-ju. Analysis on drum type upgrading technology and economy of lignite[J]. Coal Engineering, 2012, (12): 64-65.)
- [2] GUAN J, HE D M, SONG B B, ZHANG Q M. Lignite thermal upgrading and its effect on surface properties[J]. Nat Res Sustain Develop, 2012, 524-527: 887-893.
- [3] OSMAN H, JANGAM S V, LEASE J D, MUJUMDAR A S. Drying of low-rank coal (LRC)-A review of recent patents and innovations[J]. Drying Technol, 2011, 29(15): 1763-1783.
- [4] 崔晓曦, 李忠, 左永飞. 以褐煤干馏提质为基础的多联产技术分析[J]. 煤化工, 2012, 40(5): 30-37.
(CUI Xiao-xi, LI Zhong, ZUO Yong-fei. Development prospect of polygeneration technology based on lignite upgrading through pyrolysis[J]. Coal Chemical Industry, 2012, 40(5): 30-37.)
- [5] 王勤辉, 骆仲泱, 方梦祥, 倪明江, 岑可法. 12兆瓦热电气多联产装置的开发[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2): 141-146.
(WANG Qin-hui, LUO Zhong-yang, FANG Meng-xiang, NI Ming-jiang, CEN Ke-fa. Development of a 12MW multi-generation of gas, steam and power[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(2): 141-146.)
- [6] 关珺, 何德民, 张秋民. 褐煤热解提质技术与多联产构想[J]. 煤化工, 2011, 39(6): 1-9.
(GUAN Jun, HE De-min, ZHANG Qiu-min. The technology of improving lignite quality through pyrolysis and the concept of poly-generation[J]. Coal Chemical Industry, 2011, 39(6): 1-9.)
- [7] 张培丽. 褐煤半焦制备水煤浆的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
(ZHANG Pei-li. Preparation of char water slurry from lignit char[D]. Da Lian: Da Lian University of Technology, 2010.)
- [8] YI L F, HAO Q H, LI J J, SHENG W Z, QIU M Z. Static stability and rheological behavior of lignite char-water mixture[J]. Fuel, 2010, 104: 7-13.
- [9] 刘明强, 刘建忠, 王瑞坤, 周俊虎, 岑可法. 热解温度对褐煤半焦成浆特性影响的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(8): 36-43.
(LIU Ming-qiang, LIU Jian-zhong, WANG Rui-kun, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa. Effects of pyrolysis temperature on slurry ability of lignite semi-coke[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(8): 36-43.)
- [10] GB/T 18856.1-18856.14-2002, 水煤浆试验方法[S].
(GB/T 18856.1-18856.14-2002, Test methods for coal water mixtures[S].)
- [11] 李庆钊, 林柏泉, 赵长遂, 武卫芳. 基于傅里叶红外光谱的高温煤焦表面化学结构特性分[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(32): 46-52.
(LI Qing-zhao, LIN Bai-quan, ZHAO Chang-sui, WU Wei-fang. Chemical structure analysis of coal char surface based on fourier-transform infrared spectrometer[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(32): 46-52.)
- [12] JONES J M, POURKASHANIAN M, RENA C D, WILLIAMS A. Modelling the relationship of coal structure to char porosity[J]. Fuel, 1999, 78(14): 1737-1744.
- [13] ROH N S, SHIN D H, KIM D C, KIM J D. Rheological behavior of coal water mixture. 2. Effect of surfactants and temperature[J]. Fuel, 1995, 74(9): 1313-1318.
- [14] 张国枢, 谢应明, 顾建明. 煤炭自燃微观结构变化的红外光谱分析[J]. 煤炭学报, 2003, 28(5): 473-476.
(ZHANG Guo-shu, XIE Ying-ming, GU Jian-ming. Infrared spectral analysis of microstructure change during the coal spontaneous oxidation[J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(5): 473-476.)
- [15] SOLOMON P R, CARANGELO R M. FTIR analysis of coal. 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration[J]. Fuel, 1988, 67(2): 949-959.
- [16] 孙成功, 李保庆, 尉迟唯. 煤的孔隙结构特征对水煤浆性质的影响[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(5): 434-439.
(SUN Cheng-gong, LI Bao-qing, YU Chi-wei. Characterization of pore size distribution and slurry ability of coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(5): 434-439.)
- [17] 虞育杰, 刘建忠, 张传名, 赵卫东, 周俊虎, 岑可法. 低挥发分煤的成浆特性和水煤浆流变特性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2011, 45(2): 335-340.
(YU Yu-jie, LIU Jian-zhong, ZHANG Chuan-ming, ZHAO Wei-dong, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa. Slurrying characteristic of low-volatile coal and the rheological characteristics of coal water slurry[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2011, 45(2): 335-340.)
- [18] 郝爱民, 李新生, 宋永玮. 煤的改性提质对水煤浆成浆性的影响[J]. 煤炭转化, 2001, 24(3): 47-50.
(HAO Ai-min, LI Xin-sheng, SONG Yong-wei. Effect on slurry ability of CWS about modified coal[J]. Coal Conversion, 2011, 24(3): 47-50.)
- [19] 王睿坤, 刘建忠, 胡亚轩, 高夫燕, 周俊虎, 岑可法. 水煤浆掺混湿污泥对浆体成浆特性的影响[J]. 煤炭学报, 2010, 35(S0): 199-204.
(WANG Rui-kun, LIU Jian-zhong, HU Ya-xuan, GAO Fu-yan, ZHOU Jun-hu, CEN Ka-fa. Influence of wet sludge on the slurrying properties of coal-water slurries[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S0): 199-204.)
- [20] GBT 18855—2008, 水煤浆技术条件[S].
(GBT 18855—2008, Specification of coal water mixture (CWM)[S].)
- [21] 代淑兰, 陈良勇, 代少辉. 水煤浆的流变特性研究进展[J]. 锅炉技术, 2010, 41(3): 76-80.
(DAI Shu-lan, CHEN Liang-yong, DAI Shao-hui. Advances in reseach on rheological behaviour of coal-water slurries[J]. Boiler Technology, 2010, 41(3): 76-80.)