

高氯高碱煤煤质特性与热转化特性对比研究*

陈丽娟¹, 李天佑², 王建江¹, 魏博^{1†}, 王珊¹, 杨涛¹, 刘坤朋¹, 刘啸天¹

(1. 新疆大学 化工学院 新疆煤炭清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017;

2. 新疆新业国有资产经营(集团)有限责任公司, 新疆 乌鲁木齐 830026)

摘要: 煤质特性的全面分析是煤种清洁高效利用的前提, 选取3种高氯高碱沙尔湖煤(A、B、C)和3种准东高碱煤(准东、宜化、红沙泉), 系统分析6种煤样的基础特性和热重特性。结果表明: 沙尔湖煤灰中Na₂O含量(约4.00%)显著低于准东煤(8.98%)、宜化煤(6.47%)和红沙泉煤(9.23%), 但其Cl含量(0.262%~0.491%)远高于其他煤样(0.044%~0.084%), 其中沙尔湖A中Cl含量最高(0.491%)。沙尔湖煤可磨性指数(129~150)较高, 但热稳定性(TS₊₆=47.0%~66.4%)偏低, 属于低-中热稳定煤。煤的黏温特性表明沙尔湖A、沙尔湖B、沙尔湖C、准东、宜化5种煤样均属于结晶渣, 而红沙泉煤属于塑性渣。沙尔湖煤制水煤浆稳定性和成浆性均较差, 难以达到水煤浆工业标准。沙尔湖煤着火点(349~361 °C)较准东煤低100 °C以上, 沙尔湖煤的热解开始温度更低, 但其焦炭更易与CO₂发生反应。

关键词: 沙尔湖煤; 准东煤; 高氯煤; 高碱煤; 煤质特性; 热转化

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2024.06.23.0001

中图分类号: TQ53; TK11.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2025)03-0362-012

引文格式: 陈丽娟, 李天佑, 王建江, 魏博, 王珊, 杨涛, 刘坤朋, 刘啸天. 高氯高碱煤煤质特性与热转化特性对比研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版中英文), 2025, 42(3): 362-373.

英文引文格式: CHEN Lijuan, LI Tianyou, WANG Jianjiang, WEI Bo, WANG Shan, YANG Tao, LIU Kunpeng, LIU Xiaotian. Comparative study of high-chlorine/alkali coal: Properties and thermal conversion behavior [J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2025, 42(3): 362-373.

Comparative Study of High-Chlorine/Alkali Coal: Properties and Thermal Conversion Behavior

CHEN Lijuan¹, LI Tianyou², WANG Jianjiang¹, WEI Bo¹, WANG Shan¹,
YANG Tao¹, LIU Kunpeng¹, LIU Xiaotian¹

(1. Xinjiang Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China; 2. Xinjiang Xinye State-Owned Property Management (Group) Co. Ltd., Urumqi Xinjiang 830026, China)

Abstract: Comprehensive analysis of coal quality characteristics is the premise of clean and efficient utilization of coal types. In this paper, three kinds of high chlorine and high alkali Shaerhu coal (A, B, C), and three kinds of high alkali Zhundong coal (Zhundong, Yihua, Hongshaquan) are selected to be systematically analyzed in terms of the basic characteristics and thermogravimetric characteristics. The results demonstrate that the Na₂O content in Shaerhu coal ash (about 4.00%) is significantly lower than that in Zhundong coal ash (8.98%), Yihua coal ash (6.47%) and Hongshaquan coal ash (9.23%), but its Cl content (0.262%~0.491%) is higher than that of other coal samples (0.044%~0.084%), and the Cl content in Shaerhu A is the highest (0.491%). The grindability index (129~150) of Shaerhu coal is high, but the thermal stability (TS₊₆=47.0%~66.4%) is low. It belongs to low-medium thermal stability coal. The viscosity-temperature characteristics of coal show that the five coal samples

* 收稿日期: 2024-06-23

基金项目: 新疆维吾尔自治区重大科技专项“新疆高碱煤灵活安全发电关键技术研发”(2024A01005); 新疆维吾尔自治区天山创新团队“煤的灰化学理论基础及应用”(2023D14010); 新疆维吾尔自治区青年科技拔尖-人才专项“超高温条件下煤灰无机矿物之间及与焦炭的反应机制研究”(2022TSYCCX0056)。

作者简介: 陈丽娟(1973—), 女, 硕士, 副教授, 主要从事煤灰化学理论基础与应用的研究, E-mail: ljchenxju@163.com.

† 通讯作者: 魏博(1985—), 男, 博士, 教授, 主要从事煤灰化学理论基础与应用的研究, E-mail: weiboxju@163.com.

of Shaerhu A, Shaerhu B, Shaerhu C, Zhundong and Yihua belong to crystalline slag, while Hongshaquan coal belongs to plastic slag. The stability and ability of coal water slurry from Shaerhu coal are poor, and it is difficult to meet the industrial standard of coal water slurry. The ignition point (349~361 °C) of Shaerhu coal is more than 100 °C lower than that of Zhundong coal. The initial pyrolysis temperature of Shaerhu coal is lower, but its char is more likely to react with CO₂.

Key words: Shaerhu coal; Zhundong coal; high-chloride coal; high-alkali coal; coal quality characteristics; thermal conversion

0 引言

新疆煤炭储量占全国已探明煤炭储量的40%以上,其中:准东煤田预测量达3 900亿吨,哈密市的沙尔湖煤田探明储量近900亿吨^[1-2]. 准东煤中碱金属含量高,但因价格低廉,其已广泛用于煤电、煤化工行业. 近年来,随着准东煤的大量使用,煤层开采深度逐渐加深,煤质特性也在改变. 沙尔湖煤具有低灰、低硫、高挥发分等特点,煤中碱金属和氯的含量远高于国内其他煤种^[3],目前还没有大规模使用. 煤质分析是评价煤质特性的重要手段,通过分析可获得煤样的各种特性参数,如灰分、挥发分、碳、氢、氧等含量,及煤的可磨性、自燃性、CO₂化学反应性等,这些参数直接影响煤在热转化过程中的利用方式,可为煤燃烧、煤化工工艺选择等提供基础数据.

准东煤已在工业上得到广泛应用,但由于煤中碱金属含量高,其利用过程中面临受热面的积灰结渣等问题. 目前,准东煤的研究主要聚焦于煤中碱金属的赋存形态^[4-5]、高温利用过程中碱金属的迁移转化特性^[6-7]、煤灰黏温及熔融特性^[8]等方面. 随着煤质特性的变化,煤的热转化特性也在逐步转变. 沙尔湖煤中碱金属含量较高,煤灰中Na₂O含量超过2%,煤中氯含量介于0.5%~1.3%,是一种高氯高碱煤. 高温热转化过程中,高氯煤中的氯会以HCl、Cl₂和氯盐等形式释放,造成受热面严重腐蚀^[9]. 同时,煤中的碱金属在高温下会释放到烟气中,这些气相碱金属降温凝结在受热面上,形成严重的积灰结渣,影响锅炉的稳定运行^[10].

目前,针对高氯煤的研究以煤中氯的释放、高温燃烧过程中氯的相互转化为主. 沙尔湖煤中氯含量高,高温热转化特性与高碱煤有明显差异^[11-13]. 在研究高氯煤的过程中, Yudovich等^[14]发现煤中以弱结合形式的氯在煤孔隙表面,并不在煤大分子内部结构中,煤基质与氯之间的相互作用明显. 高氯煤中氯的释放主要在煤低温氧化阶段,其释放量约占总氯比例的13%^[15]. 560 °C时,灰中的氯主要以NaCl形式存在;温度升高,氯以NaCl形式快速释放. 然而,高氯煤中钠和氯在升温过程中的释放趋势不同,二者释放具有独立性^[16].

目前并未对沙尔湖煤的煤质特性进行系统分析和评价. 因此,为对比高碱煤与高氯煤的煤质特性,本文对3种沙尔湖煤和3种准东煤的煤质理化特性进行全面分析,研究6种煤样的燃烧、热解及焦炭的CO₂热重特性,同时对比分析高氯高碱沙尔湖煤和高碱准东煤的煤质特性差异,为高氯高碱煤的清洁高效利用提供参考.

1 研究内容及方法

1.1 煤质基础特性

选取3种沙尔湖煤和3种准东煤作为原料,6种煤样分别记为沙尔湖A、沙尔湖B、沙尔湖C、准东、宜化、红沙泉,对6种煤样的煤质基础特性进行分析.

1) 依据《煤的工业分析方法(GB/T 212—2008)》《煤的元素分析(GB/T 31391—2015)》《煤灰成分分析方法(GB/T 1574—2007)》《煤的发热量测定方法(GB/T 213—2008)》《煤灰熔融性的测定方法(GB/T 219—2008)》,对各煤样进行工业分析、元素分析、灰成分分析、发热量及灰熔点测定;

2) 依据《煤中氯的测定方法(GB/T 3558—2014)》,测定各煤样中氯元素的含量;

3) 依据《煤的可磨性指数测定方法(哈德格罗夫法)(GB/T 2565—2014)》,测定各煤样的可磨性指数;

4) 依据《煤的格金低温干馏试验方法(GB/T 1341—2007)》《煤的热稳定性测定方法(GB/T 1573—2018)》,分析各煤样的干馏特性及热稳定性;

5) 依据《煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定法(GB/T 20104—2006)》《煤尘爆炸性鉴定规范(AQ 1045—2007)》,测定各煤样的自燃倾向性以及煤尘的爆炸性;

6) 依据《煤对二氧化碳化学反应性的测定方法(GB/T 220—2018)》,分析各煤样的CO₂化学反应特性;

7) 依据《煤灰黏度测定方法(GB/T 31424—2015)》,分析各煤样煤灰的黏度;

8) 依据《水煤浆试验方法(GB/T 18856—2008)》《气化水煤浆(GB/T 31426—2015)》,分析各煤样的成浆性及稳定性.所选用的木质素磺酸钠、腐殖酸钠、NNO、聚丙烯酸铵4种分散剂,均为阿拉丁公司生产的分析纯试剂.水煤浆制浆比例如表1所示.制备的水煤浆放置7天后分析其析水率,以探究水煤浆的稳定性.

表 1 水煤浆制浆比例

煤/%	去离子水/%	分散剂/%
40	59.5	0.5
45	54.5	0.5
47	52.5	0.5
50	49.5	0.5
51	48.5	0.5
52	47.5	0.5
53	46.5	0.5
55	44.5	0.5
57	42.5	0.5
58	41.5	0.5
59	40.5	0.5

1.2 煤的热重实验

为研究沙尔湖煤与准东煤之间的燃烧、热解及CO₂气化区别,对粒度小于0.2 mm的6种煤样分别进行热重实验.

1) 燃烧.采用瑞士苏黎世公司生产的TGA/DSC 3+热重分析仪,在空气气氛下,将10 mg煤粉以20 °C/min的升温速率从室温加热至1 000 °C.煤粉的平均燃烧速率计算公式为:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{mean}} = \beta \times \frac{\alpha_i - \alpha_f}{T_f - T_i}, \quad (1)$$

式中:($d\alpha/dt$)_{mean}为平均燃烧速率; β 为升温速率; α_i 为着火温度下样品的质量分数; α_f 为燃尽温度下样品的质量分数; T_i 和 T_f 分别为着火温度和燃尽温度.

可燃性指数(C)和燃烧特性指数(S_N)是燃烧分析的重要指标. C 反映了煤达到着火温度后的反应能力,表征从着火点到最大失重速率点这一区间的变化趋势,计算公式为:

$$C = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{max}}}{T_i^2}, \quad (2)$$

式中:($d\alpha/dt$)_{max}为最大燃烧速率. C 越大,煤炭的可燃性越好.

S_N 同时考虑了着火温度、燃尽温度和反应速率,计算公式为:

$$S_N = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{max}} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_f}. \quad (3)$$

2) 热解.采用美国珀金埃尔默公司生产的热重-红外-质谱联用仪(TG-FTIR-MS),其中:热重型号为TGA 8000,质谱型号为Clarus SQ-8T.将15 mg煤粉放入仪器,通入N₂(流量为120 mL/min),并以30 °C/min的升温速率从室温升至1 000 °C.

慢速热解TG和DTG曲线中与煤热解特性相关的指数如下.

- ①热解产物析出温度 T_S (°C),其对应DTG曲线上失重率 $\Delta W/t=0.1$ mg/min的温度;
- ②最大热解速率(dW/dt)_{max}及对应的温度 T_{max} (°C);
- ③对应(dW/dt)/(dW/dt)_{max} ≤ 1/2的温度区间 $\Delta T_{1/2}$ (°C);

④挥发分析出特性指数 D ,计算公式为:

$$D = \frac{(dW/dt)_{\max}}{T_{\max} T_S \Delta T_{1/2}} \quad (4)$$

3) 气化. 对煤样在850 °C炼制成的焦炭进行CO₂气化实验, CO₂的流量为100 mL/min, 以20 °C/min的升温速率从室温升至1 000 °C, 在1 000 °C恒温5 min, 之后通入150 mL/min的氩气, 将反应后的焦炭冷却至室温.

实验过程中热重分析仪自动记录样品的失重数据. 利用式(5)计算CO₂气化过程中煤焦的碳转化率. 采用比气化速率 r 和反应性指数 R 评估煤焦气化活性, r 和 R 分别根据式(6)、式(7)计算.

$$x = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty}, \quad (5)$$

$$r = \frac{1}{1-x} \frac{dx}{dt}, \quad (6)$$

$$R = \frac{0.5}{\tau_{0.5}}, \quad (7)$$

式中: x 为碳转化率; w_0 为气化开始前样品的质量, mg; w_t 为气化开始 t 时刻样品的质量, mg; w_∞ 为样品中不可气化部分的质量, mg; t 为气化时间, min; r 为比气化速率, min⁻¹; R 为反应性指数, min⁻¹; $\tau_{0.5}$ 为碳转化率达到50%对应的气化时间, min.

2 结果与讨论

2.1 煤的基础理化特性

2.1.1 煤样的特性分析

6种煤样的工业分析和元素分析结果如表2所示, 沙尔湖A、B、C 3种煤工业分析和元素分析结果差异不大, 每千克煤的发热量在19 MJ左右; 准东、宜化和红沙泉煤的氧含量(O_{ar}^{*})均在10%左右, 低于沙尔湖煤, 准东煤的碳含量与沙尔湖煤接近, 故准东煤发热量与沙尔湖煤差异不大. 但宜化和红沙泉煤的碳含量明显高于沙尔湖煤, 其中: 宜化煤中碳含量(C_{ar})达到58.61%, 而红沙泉煤中碳含量(C_{ar})达到60.51%, 故宜化和红沙泉煤的发热量也明显高于沙尔湖煤.

表 2 6种煤样工业分析和元素分析

煤样	工业分析/%				元素分析/%					发热量/(MJ/kg)
	M _{ar}	A _{ar}	V _{ar}	FC _{ar}	C _{ar}	H _{ar}	O _{ar} [*]	N _{ar}	S _{t,ar}	Q _{net,ar}
沙尔湖A	12.42	5.18	33.42	46.56	51.48	2.42	15.47	0.51	0.03	18.18
沙尔湖B	9.58	4.35	32.77	47.63	55.36	2.65	12.03	0.53	0.27	19.74
沙尔湖C	11.23	4.68	32.55	47.72	53.46	2.54	14.11	0.54	0.12	19.13
准东	9.35	3.28	31.23	46.16	53.27	2.48	10.49	0.49	0.43	18.81
宜化	8.14	2.58	29.63	51.39	58.61	2.69	10.97	0.54	0.21	21.03
红沙泉	7.76	2.62	32.45	50.58	60.51	3.17	10.48	0.67	0.13	22.18

注: M_{ar}为收到基水分的质量分数; A_{ar}为收到基灰分的质量分数; V_{ar}为收到基挥发分的质量分数; FC_{ar}为收到基固定碳的质量分数; C_{ar}为收到基碳的质量分数; H_{ar}为收到基氢的质量分数; O_{ar}^{*}为收到基氧的质量分数, 由差减所得; N_{ar}为收到基氮的质量分数; S_{t,ar}为收到基全硫的质量分数; Q_{net,ar}为收到基煤样的发热量

6种煤样的灰成分分析结果如表3所示, 沙尔湖A、B、C 3种煤的灰分中各氧化物含量接近, Na₂O含量均在4.00%左右, 而准东、宜化和红沙泉煤灰分中氧化物含量存在明显差异, 其中: 准东煤和红沙泉煤中Na₂O含量在9.00%左右, 而宜化煤中Na₂O含量为6.47%, 均超过沙尔湖煤中Na₂O含量. 准东煤和宜化煤灰分中SiO₂、Al₂O₃分别为8.33%、5.52%和8.04%、6.00%, 而红沙泉煤灰分中SiO₂、Al₂O₃含量达到24.85%、12.33%, 明显高于准东煤和宜化煤.

表 3 6种煤样灰成分/%

煤样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅
沙尔湖A	16.51	11.22	0.33	0.17	3.37	0.23	8.19	37.37	7.76	14.81	0.05
沙尔湖B	16.74	8.83	0.69	0.19	4.83	0.23	8.23	37.62	8.29	14.28	0.06
沙尔湖C	16.63	13.30	0.27	0.24	4.32	0.21	7.65	35.89	7.25	14.21	0.04
准东	8.33	5.52	0.68	0.53	8.98	0.22	8.40	33.06	11.35	22.83	0.11
宜化	8.04	6.00	0.96	0.29	6.47	0.35	15.39	30.17	14.36	17.84	0.12
红沙泉	24.85	12.33	0.74	0.41	9.23	0.25	8.65	21.73	11.26	9.89	0.65

6种煤样的灰熔融温度如图1所示,沙尔湖A、B、C各特征温度的差别不大,沙尔湖B变形温度最高,在1 250 °C左右;沙尔湖A变形温度最低,在1 200 °C左右.准东、宜化和红沙泉煤的灰熔融温度表现出显著差异,其中:准东煤各特征温度最高,其次是宜化和红沙泉煤.准东煤变形温度为1 250 °C,宜化煤变形温度为1 220 °C;红沙泉煤变形温度仅为1 070 °C,较准东煤低180 °C,较宜化煤低150 °C.

2.1.2 煤中Cl含量分析

6种煤样中Cl含量如表4所示,沙尔湖煤中Cl含量较高,其中:沙尔湖A中Cl含量最高,达到0.491%;沙尔湖B中Cl含量偏低,为0.262%.准东、宜化和红沙泉煤中Cl含量显著低于沙尔湖煤中Cl含量,其中:准东煤Cl含量最高,为0.084%;宜化煤Cl含量最低,仅为0.044%.

表 4 6种煤样中Cl含量

煤样	沙尔湖A	沙尔湖B	沙尔湖C	准东	宜化	红沙泉
Cl _{ad} /%	0.491	0.262	0.485	0.084	0.044	0.064

2.1.3 煤的可磨性指数分析

煤的可磨性指数表示煤被破碎的难易程度,是煤粉制备工艺、设备设计、预测磨煤机出力以及电厂内部能源消耗的关键参数,煤的可磨性指数越高,煤粉越容易粉碎.煤的可磨性指数与煤中矿物质的性质、数量和分布状态以及煤的结构、挥发分和水含量密切相关,即使是同一矿区和同一层的煤,其可磨性也可能存在明显差异^[17].

6种煤样的可磨性指数如表5所示,沙尔湖A和沙尔湖C的可磨性指数最高,分别为149和150,而沙尔湖B的可磨性指数仅为129,略低于准东煤的可磨性指数.6种煤样中宜化煤和红沙泉煤的可磨性指数最低,分别为114和107.

表 5 6种煤样的可磨性指数

煤样	沙尔湖A	沙尔湖B	沙尔湖C	准东	宜化	红沙泉
可磨性指数	149	129	150	136	114	107

2.1.4 煤的干馏特性及热稳定性

焦油被用来提炼各种化工原料和优质燃油.在炼焦、气化、低温干馏工业中,焦油产率是一个关键数据.6种煤样的格金干馏试验数据如表6所示,沙尔湖煤的焦油产率较低,其中:沙尔湖A的最低,仅为1.6%;而准东、红沙泉煤的焦油产率明显高于其他煤种,尤其是红沙泉煤,达到5.0%.6种煤样的格金焦型都属于A型,不易黏结.由6种煤样的浮煤收率可知,准东、宜化和红沙泉煤的浮煤收率远高于沙尔湖煤,其中:红沙泉煤的浮煤收率最高,达到81.6%;而沙尔湖A的浮煤收率最低,仅为10.4%.

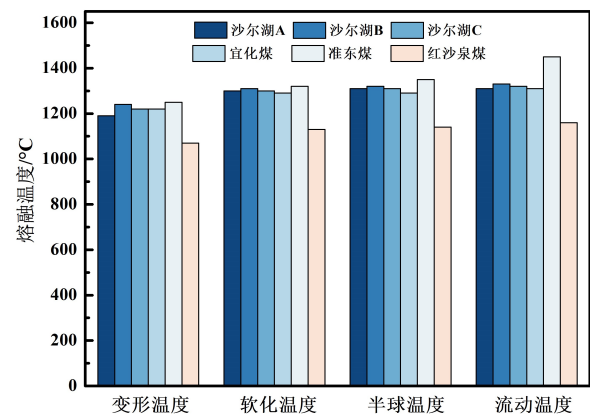


图 1 6种煤样的灰熔融温度

表 6 6种煤样的格金干馏试验数据

项目	沙尔湖A	沙尔湖B	沙尔湖C	准东	宜化	红沙泉
焦油产率/%	1.6	2.7	2.7	3.3	2.6	5.0
半焦产率/%	66.9	70.0	67.8	69.4	73.7	71.1
总水产率/%	18.9	15.8	18.1	15.8	13.5	14.1
热解水产率/%	6.5	6.2	6.9	6.4	5.4	6.4
(煤气+损失)/%	12.6	11.5	11.4	11.5	10.2	9.8
格金焦型	A	A	A	A	A	A
浮煤收率/%	10.4	52.4	47.2	63.0	58.0	81.6

6种煤样的热稳定性如表7所示,除沙尔湖B外,沙尔湖A和沙尔湖C的 TS_{+6} 在57%以下,明显低于准东、宜化和红沙泉煤,说明沙尔湖煤热稳定性更低,可能是由于沙尔湖煤中氯含量高,在高温下生成更多的氯化物,影响煤的热稳定性^[15].根据中华人民共和国煤炭行业标准《煤的热稳定性分级(MT/T 560—2008)》,沙尔湖煤属于低-中热稳定煤^[18].

表 7 6种煤样的热稳定性/%

项目	沙尔湖A	沙尔湖B	沙尔湖C	准东	宜化	红沙泉
TS_{+6}	56.5	66.4	47.0	58.5	67.9	67.9
TS_{3-6}	32.6	28.1	41.1	35.5	29.0	28.1
TS_{-3}	10.9	5.6	11.8	6.1	3.1	3.9

2.1.5 煤的自燃倾向性以及煤尘的爆炸性

煤的自燃倾向性,即煤在常温下氧化能力的内在属性,可通过煤的吸氧量进行评估,吸氧量大于 $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的煤被归为容易自燃.6种煤样的自燃倾向性如表8所示,均归为容易自燃,其中沙尔湖煤的吸氧量明显低于准东、宜化和红沙泉煤,说明准东、宜化和红沙泉煤比沙尔湖煤更容易自燃.

表 8 6种煤样的自燃倾向性

项目	沙尔湖A	沙尔湖B	沙尔湖C	准东	宜化	红沙泉
真相对密度	1.64	1.54	1.59	1.52	1.51	1.46
煤的吸氧量/ (cm^3/g)	0.74	0.90	0.76	0.98	1.26	0.96
自燃倾向性等级	I	I	I	I	I	I
自燃倾向性	容易自燃	容易自燃	容易自燃	容易自燃	容易自燃	容易自燃

6种煤样的煤尘爆炸性如表9所示,沙尔湖煤的火焰长度略低于其他3种煤样,尤其是沙尔湖A,其火焰长度仅为560 mm,说明沙尔湖煤的燃烧速度更快,且沙尔湖A的抑制煤尘爆炸所需的最低岩粉量最低,说明沙尔湖A的煤尘爆炸含量极限更低,更容易爆炸.

表 9 6种煤样的煤尘爆炸性

项目	沙尔湖A	沙尔湖B	沙尔湖C	准东	宜化	红沙泉
火焰长度/mm	560	690	640	670	690	690
抑制煤尘爆炸最低岩粉量/%	55	60	60	60	60	65
鉴定结果	有爆炸性	有爆炸性	有爆炸性	有爆炸性	有爆炸性	有爆炸性

2.1.6 煤的 CO_2 化学反应性

6种煤样的 CO_2 化学反应性如表10所示,沙尔湖A和沙尔湖C分别在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO_2 就已完全反应,而沙尔湖B在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时仍有1.0%左右的 CO_2 ,准东煤在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时仍有接近16.0%的 CO_2 ,宜化煤在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 时反应完全,红沙泉煤在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时反应完全.由此可知,沙尔湖A和沙尔湖C的 CO_2 化学反应性最强,准东煤的 CO_2 化学反应性最弱.

表 10 6种煤样不同温度下CO₂剩余含量

煤样	温度/°C		800	850	900	950	1 000	1 050	1 100
沙尔湖A	CO ₂ /%	1	19.4	5.9	1.1	0	0	0	0
		2	18.8	5.4	0.5	0	0	0	0
沙尔湖B	CO ₂ /%	1	54.0	44.7	31.6	18.6	9.9	5.9	1.0
		2	53.4	44.2	31.1	18.1	9.4	5.3	0.5
沙尔湖C	CO ₂ /%	1	15.7	2.1	0	0	0	0	0
		2	14.2	1.7	0	0	0	0	0
准东	CO ₂ /%	1	91.8	91.0	79.4	57.1	40.1	25.7	16.0
		2	91.2	90.4	78.8	56.6	39.6	25.1	15.4
宜化	CO ₂ /%	1	73.6	52.4	29.3	13.9	4.1	0	0
		2	76.3	52.0	30.2	13.6	4.6	0	0
红沙泉	CO ₂ /%	1	76.7	54.5	34.4	13.8	2.7	1.0	0
		2	76.1	53.9	33.9	13.3	2.2	0.5	0

注: 1、2为两次平行实验

2.1.7 煤灰黏温特性

煤灰的黏温特性,反映煤灰在高温熔融或降温冷却过程中黏度随温度的变化. 6种煤样的黏温特性曲线如图2所示. 由于沙尔湖3个煤样灰成分较为接近,其黏温特性曲线差异并不明显. 由6种煤样黏温特性曲线的变化趋势可知,沙尔湖A、沙尔湖B、沙尔湖C、准东、宜化5种煤样均属于结晶渣^[19],黏度曲线出现明显的拐点,拐点后煤灰黏度随温度的降低急剧增加,故操作温度范围较窄,需特别关注黏度的变化,以防止气化炉内出现堵渣等现象. 而红沙泉煤黏温特性曲线较为平滑,属于塑性渣,随着温度降低,其黏度变化较小,气化操作温度范围较宽,当气化操作温度与最佳值稍有偏差时,气化炉运行依然平稳.

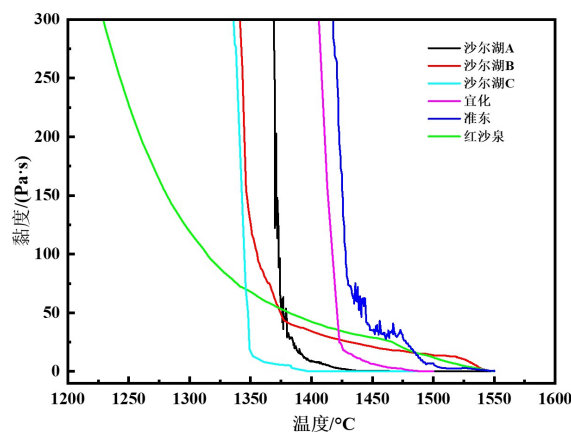


图 2 6种煤样的黏温特性曲线

2.1.8 煤的成浆性

工业用水煤浆黏度需小于1 300 mPa·s, 较好的浆体黏度通常在1 000 mPa·s左右^[20]. 6种煤样在4种分散剂下水煤浆的成浆性如图3所示. 沙尔湖煤的制浆比例为47/52.5/0.5时能够成浆, 合适的分散剂为腐殖酸钠和NNO. 使用准东煤制浆, 分散剂为木质素磺酸钠、腐殖酸钠、聚丙烯酸铵时, 最佳煤样占比为51%~52%; 分散剂为NNO时, 最佳煤样占比为53%. 使用宜化煤制浆, 分散剂为木质素磺酸钠、腐殖酸钠、NNO时, 最佳煤样占比为51%~52%; 而分散剂为聚丙烯酸铵时, 最佳煤样比例仅为45%. 使用红沙泉煤制浆, 4种分散剂条件下, 最佳煤样添加比例为58%左右. 根据《水煤浆试验方法(GB/T 18856—2008)》的浓度划分: I级(大于等于63%)、II级(大于等于59%)、III级(大于等于55%), 沙尔湖煤制备水煤浆均无法达到III级水煤浆的浓度要求, 而红沙泉煤在上述4种分散剂条件下可达到III级, 其他2种煤也无法达到III级.

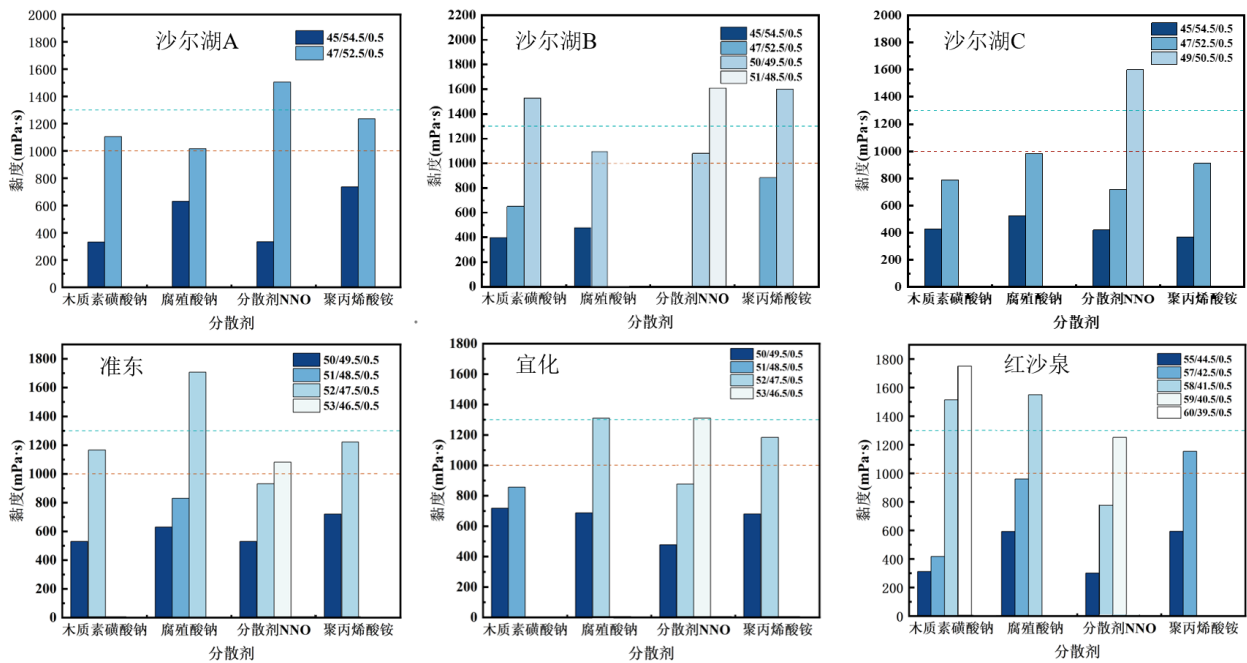


图 3 水煤浆的成浆性

析水率是评判水煤浆稳定性的关键指标,析水率越低,稳定性越好.6种煤样制浆7天后的析水率如图4所示,沙尔湖煤的析水率为0.08左右,均高于准东、宜化和红沙泉煤;分散剂为聚丙烯酸铵时,沙尔湖B的析水率最低.总体上看,6种煤制备水煤浆时,使用木质素磺酸钠的稳定性最好.

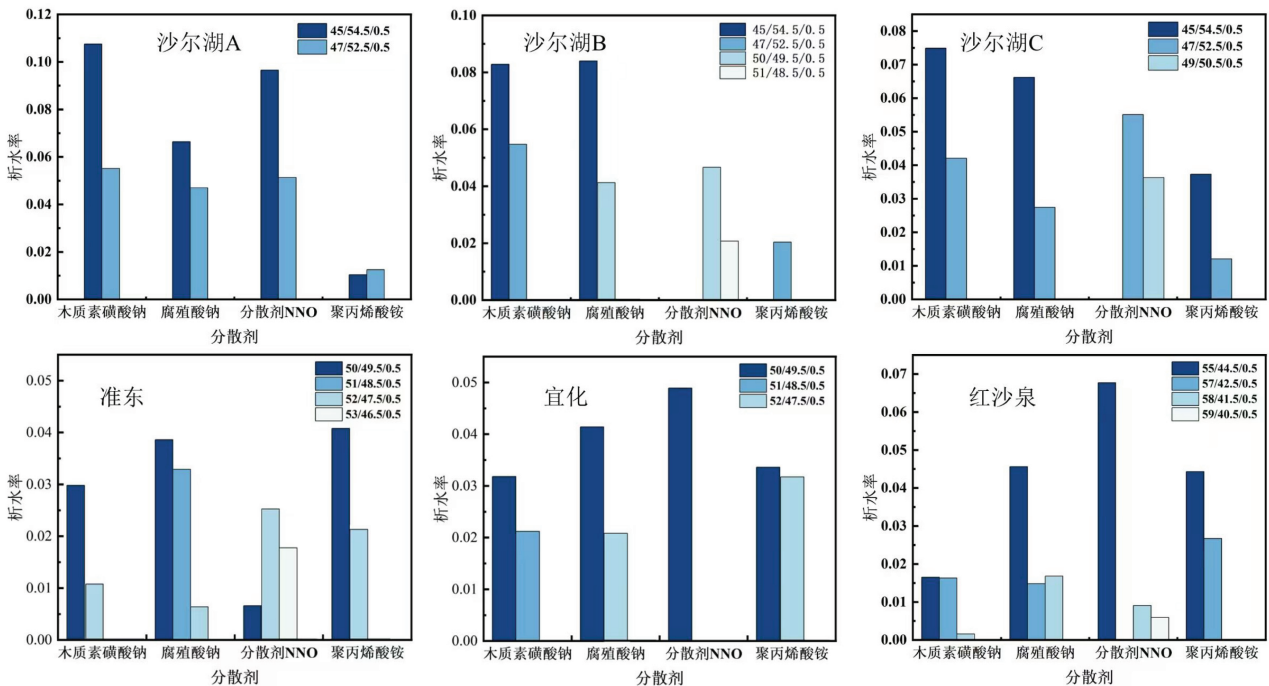


图 4 水煤浆的析水率

2.2 煤的高温热重分析

2.2.1 燃烧过程

煤的燃烧热重曲线如图5所示,沙尔湖煤的失重曲线拐点和曲线走向差别不大,准东、宜化、红沙泉煤的热重曲线走向也相似,但沙尔湖煤的初始失重温度明显低于准东、宜化和红沙泉煤.

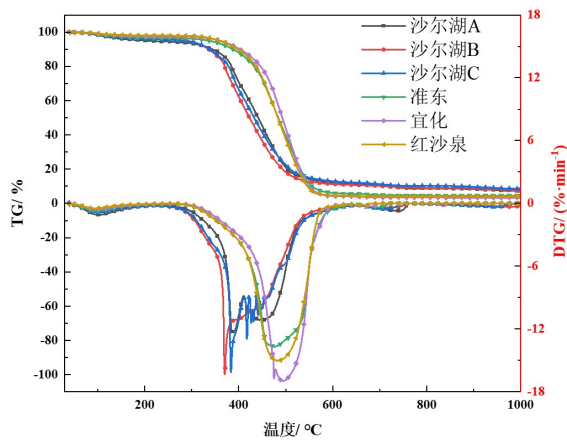


图 5 煤的燃烧热重曲线

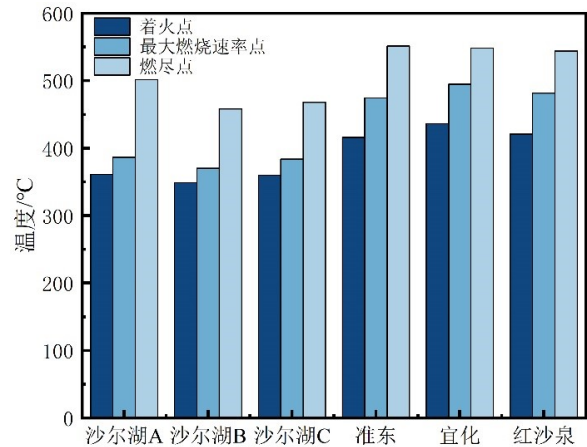


图 6 煤的燃烧特征温度

煤的燃烧特征温度如图6所示,沙尔湖煤的着火温度介于349~361 °C,燃尽温度介于468~501 °C,最大燃烧速率温度介于370~386 °C.沙尔湖煤中,沙尔湖A的着火温度、最大燃烧速率温度、燃尽温度最高,沙尔湖B最低.相比沙尔湖煤,准东、宜化和红沙泉煤的着火温度和燃尽温度较高,其中宜化煤的着火温度、最大燃烧速率温度最高,分别为436 °C、495 °C;准东煤的燃尽温度最高,为551 °C,其着火温度、最大燃烧速率温度最低,分别为416 °C、474 °C;红沙泉煤的燃尽温度最低,为544 °C.

6种煤的可燃性指数 C 和综合燃烧特性指数 S_N 如图7、图8所示,沙尔湖B的 C 、 S_N 最大,分别为 $13.382 \times 10^{-5} \% \cdot \text{min} \cdot \text{C}^{-2}$ 、 $2.89 \times 10^{-6} \%^2 \cdot \text{min}^{-2} \cdot \text{C}^{-3}$,说明沙尔湖B的燃烧特性最好;准东煤的 C 、 S_N 最小,分别为 $7.917 \times 10^{-5} \% \cdot \text{min} \cdot \text{C}^{-2}$ 、 $1.57 \times 10^{-6} \%^2 \cdot \text{min}^{-2} \cdot \text{C}^{-3}$,说明准东煤的燃烧特性最差.

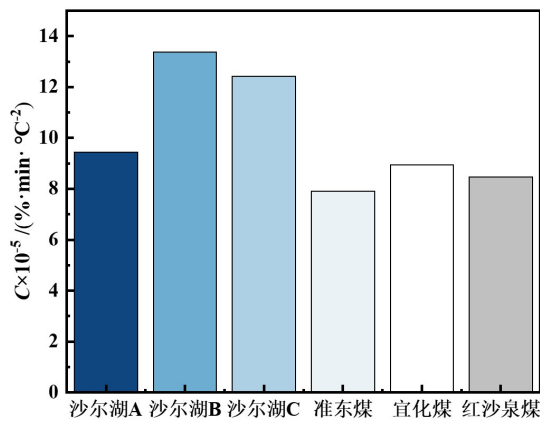


图 7 煤的可燃性指数

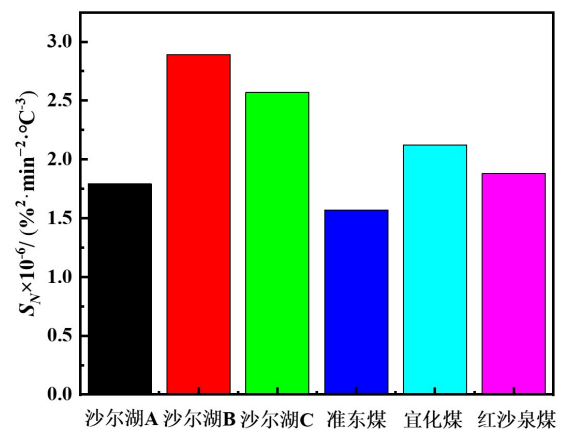


图 8 煤的综合燃烧特性指数

2.2.2 热解过程

6种煤样的热重分析(Thermal Gravity-Differential Thermal Gravity, TG-DTG)曲线如图9所示,均有两个明显的失重峰.第一个失重峰介于30~100 °C,主要原因是煤样中水分的蒸发^[21].沙尔湖煤的失重率高于准东、宜化和红沙泉煤,沙尔湖A在这一阶段的热解失重速率最高,宜化煤的热解失重速率最低.第二个失重峰介于200~500 °C,主要原因是煤样中挥发分、固定碳的热解,也是整个热解过程失重最大温度区间^[21].这一阶段,沙尔湖煤的失重率也大于准东、宜化和红沙泉煤,其中热解失重速率最高的是沙尔湖C.

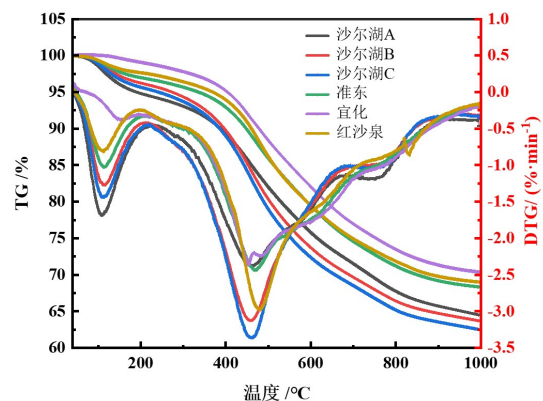


图 9 煤的TG-DTG曲线

6种煤样的热解特征温度如图10所示, 沙尔湖煤的热解开始温度介于275~311 °C, 而准东、宜化和红沙泉煤的热解开始温度介于326~361 °C, 略高于沙尔湖煤. 沙尔湖A的热解开始温度最低, 为275 °C; 红沙泉煤的热解开始温度最高, 为361 °C. 6种煤样的最大热解速率温度相差不大, 均在460 °C左右.

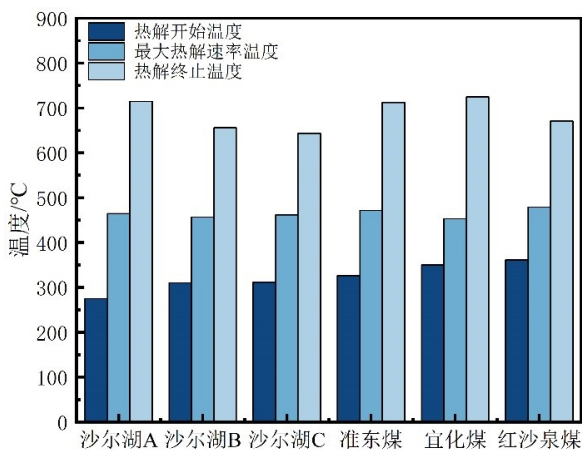


图 10 煤的热解特征温度

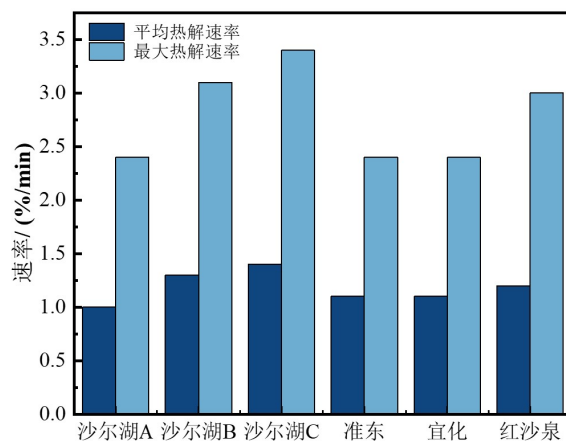


图 11 煤的热解速率

6种煤样的热解速率如图11所示, 沙尔湖煤的平均热解速率和最大热解速率均高于准东、宜化和红沙泉煤. 沙尔湖C的最大热解速率最高, 该温度下热解产物释放最多.

6种煤样在不同热解温度下的红外光谱如图12所示, 波数介于3 600~3 900 cm^{-1} 为-OH, 2 000~2 400 cm^{-1} 为C=O, 2 800~3 100 cm^{-1} 为-CH, 1 400~1 800 cm^{-1} 为C=C. 随着热解温度升高, 沙尔湖煤-OH和C=C的峰强度逐渐增加, 而温度对其他煤样中-OH和C=C的峰强度变化不明显, 说明沙尔湖煤含水率较准东煤更高. 6种煤样中C=O的峰强度均在500~600 °C达到顶峰, 表明500~600 °C左右6种煤样的C=O释放最多.

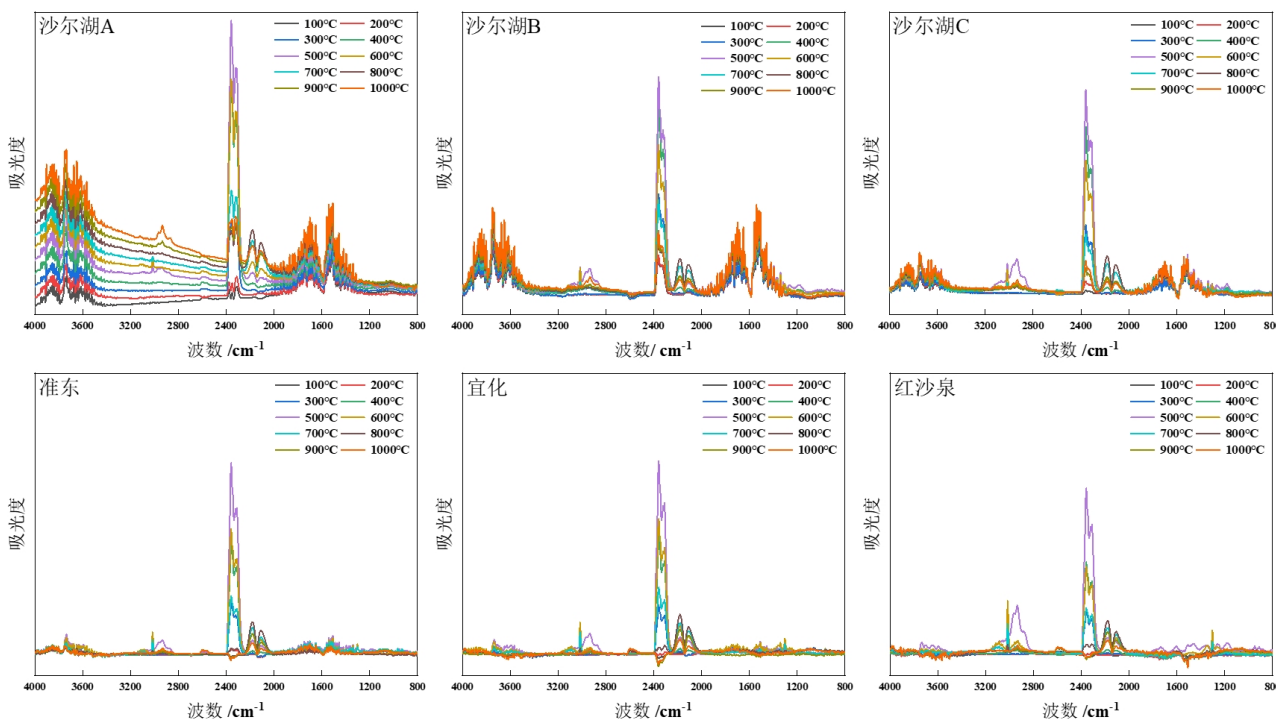


图 12 煤的红外光谱

2.2.3 CO₂气化

6种煤样焦炭的CO₂气化热重曲线如图13所示, 6种煤样的CO₂气化速率与碳转化率关系如图14所示. 6种煤样的焦炭在CO₂气化时, 沙尔湖煤焦炭的失重曲线趋势相近, 其主要失重温度区间为750~920 °C. 而准东、宜化和红沙泉煤焦炭的失重曲线差异较大, 但主要失重温度区间较沙尔湖煤焦炭更高, 为800~980 °C. 准东、宜化和

红沙泉煤的失重速率差异较大,宜化煤在920 °C时失重速率最大,达到24%. 宜化煤碳转化率最高为80%,此时气化速率最大,接近24%;而其他5种煤的最大气化速率相近,均为16%左右. 沙尔湖煤焦炭在850 °C左右CO₂气化速率最高,而准东、宜化和红沙泉煤焦炭在920 °C时CO₂气化速率最高. 说明沙尔湖煤焦炭在低温下更容易与CO₂发生反应.

由上述分析可知,沙尔湖煤和准东高碱煤的煤质特性存在较大差异,造成了热转化过程的不同. 如沙尔湖A和C的CO₂化学反应性最强,适用于气化用煤,但沙尔湖煤的熔渣属于结晶渣,黏度曲线出现明显拐点,拐点后煤灰黏度随温度的降低急剧增加,故操作温度范围较窄,不适用于液态排渣气化炉. 因此,不同煤样的利用方式需进行综合考虑. 此外,本文对几种煤样的基础理化特性和热转化特性进行了对比,但对各煤样的实际应用过程还需更深入的研究,如沙尔湖煤的利用过程中,Cl的迁移转化特性及其腐蚀特性等.

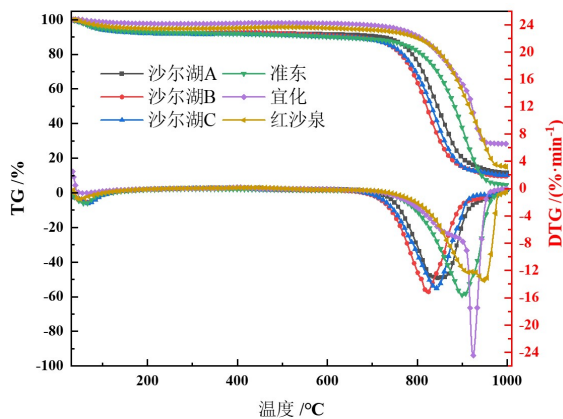


图 13 CO₂气化热重曲线

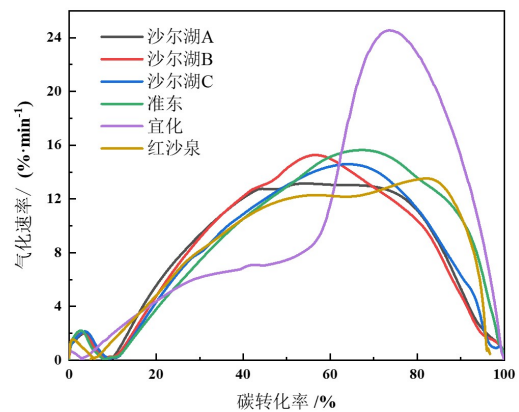


图 14 CO₂气化速率与碳转化率关系

3 结论

1) 沙尔湖A、B、C 3种煤的工业分析、元素分析和灰成分分析结果相近,灰中Na₂O含量(约4.00%)显著低于准东煤(8.98%)、红沙泉煤(9.23%)及宜化煤(6.47%). 沙尔湖煤的氯含量(0.262%~0.491%)远高于其他煤样(0.044%~0.084%). 发热量方面,宜化煤(21.03 MJ/kg)与红沙泉煤(22.18 MJ/kg)因碳含量较高(58.61%~60.51%),显著优于沙尔湖煤(18.18~19.74 MJ/kg).

2) 沙尔湖煤的可磨性指数(129~150)整体较高,尤以沙尔湖C(150)最优. 热稳定性方面,沙尔湖A、C的TS₊₆值(47.0%~56.5%)明显低于其他煤样,表明其热稳定较弱,属于低-中热稳定煤. 此外,沙尔湖煤的自然倾向性吸氧量(0.74~0.90 cm³/g)最低,但煤尘爆炸性更强.

3) 沙尔湖A、B、C、准东及宜化煤的黏温曲线均呈结晶渣特征,红沙泉煤则属塑性渣,适应性更优. 成浆性方面,沙尔湖煤的制浆浓度均未达工业Ⅲ级(大于等于55%).

4) 沙尔湖煤的着火温度(349~361 °C)及热解开始温度(275~311 °C)均低于其他3种煤样,但其焦炭与CO₂反应性更强. 准东煤因碱金属含量高,CO₂反应性最弱(1 100 °C时仍有接近16.0%未反应),且燃烧特性指数($S_N=1.57 \times 10^{-6} \%^2 \cdot \text{min}^{-2} \cdot \text{°C}^{-3}$)为6种煤中最低.

参考文献:

- [1] SATO N, PRIYANTO D E, UENO S, et al. Growth and gravity shedding of ash deposition layer in pulverized coal combustors[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 134: 1-10.
- [2] LI G D, LI S Q, HUANG Q, et al. Fine particulate formation and ash deposition during pulverized coal combustion of high-sodium lignite in a down-fired furnace[J]. Fuel, 2015, 143: 430-437.
- [3] MAHINPEY N, GOMEZ A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 148: 14-31.
- [4] CHEN Y, LUO Z Y, FANG M X, et al. Migration and transformation of sodium during staged coal combustion of Zhundong coal and influence of carbon coating[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 203: 106382.

- [5] LI G Y, WANG C A, YAN Y, et al. Release and transformation of sodium during combustion of Zhundong coals[J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(1): 48-56.
- [6] GONG B G, TIAN C, XIONG Z, et al. Effects of temperature, atmosphere, silicon occurrences on fine particle formation from vaporization during high-silicon coal combustion[J]. Fuel, 2020, 280: 118649.
- [7] LIU Y Q, CHENG L M, ZHAO Y G, et al. Transformation behavior of alkali metals in high-alkali coals[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 169: 288-294.
- [8] LI X M, ZHI L F, SHI W J, et al. Effect of K_2O/Na_2O on fusion behavior of coal ash with high silicon and aluminum level[J]. Fuel, 2020, 265: 116964.
- [9] 李良钰, 谭厚章, 王学斌, 等. 高氯煤的研究进展和应用技术现状[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(11): 4040-4059.
LI L Y, TAN H Z, WANG X B, et al. Research progress and technical status of high chlorine coal utilization[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(11): 4040-4059. (in Chinese)
- [10] 张守玉, 陈川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(5): 1-12.
ZHANG S Y, CHEN C, SHI D Z, et al. Situation of combustion utilization of high sodium coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(5): 1-12. (in Chinese)
- [11] QI X B, SONG G L, YANG S B, et al. Migration and transformation of sodium and chlorine in high-sodium high-chlorine Xinjiang lignite during circulating fluidized bed combustion[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(3): 673-681.
- [12] SONG G L, QI X B, YANG S B, et al. Investigation of ash deposition and corrosion during circulating fluidized bed combustion of high-sodium, high-chlorine Xinjiang lignite[J]. Fuel, 2018, 214: 207-214.
- [13] 袁传杰, 黄雪莉. 新疆沙尔湖褐煤的结构与热解特性[J]. 煤质技术, 2013(3): 1-4.
YUAN C J, HUANG X L. Analysis on the structure and pyrolysis characteristics of the lignite in Shaer Lake of Xinjiang[J]. Coal Quality Technology, 2013(3): 1-4. (in Chinese)
- [14] YUDOVICH Y E, KETRIS M P. Chlorine in coal: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 67(1/2): 127-144.
- [15] WANG Y, DENG H X, REN Q Q. Fusion properties of gasified fine ash at high temperature under reducing atmosphere. Part 2: Influence of Fe_2O_3 [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(2): 747-755.
- [16] QUYN D M, WU H W, BHATTACHARYA S P, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence[J]. Fuel, 2002, 81(2): 151-158.
- [17] 薛永妍, 薛玲芳, 张小平. 煤的哈氏可磨性指数测定的影响因素及对策措施[J]. 山西化工, 2020, 40(5): 81-83+93.
XUE Y Y, XUE L F, ZHANG X P. Influencing factors and countermeasures for determination of Hardgrove grindability index of coal[J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(5): 81-83+93. (in Chinese)
- [18] 张衡, 张鹏启, 王祖威, 等. 准东粉煤不均匀熔融规律研究[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(3): 91-95.
ZHANG H, ZHANG P Q, WANG Z W, et al. Heterogeneous ash melting behavior of pulverized Zhundong coal[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(3): 91-95. (in Chinese)
- [19] ZHANG H, MO Y X, SUN M, et al. Determination of the mineral distribution in pulverized coal using densitometry and laser particle sizing[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(6): 2261-2267.
- [20] 李珊珊, 程军, 李艳昌, 等. 水煤浆黏度的几种影响因素分析[J]. 煤炭转化, 2006, 29(1): 23-26.
LI S S, CHENG J, LI Y C, et al. Analysis of some factors affecting CWS viscosity[J]. Coal Conversion, 2006, 29(1): 23-26. (in Chinese)
- [21] 王学云. 基于等温热重法的内蒙古长滩煤热解气化及燃烧特性研究[J]. 煤质技术, 2023, 38(4): 53-60.
WANG X Y. Study on the pyrolysis, gasification and combustion characteristics of Inner Mongolia Changtan coal by isothermal thermogravimetric method[J]. Coal Quality Technology, 2023, 38(4): 53-60. (in Chinese)