



移动扫码阅读

张学梅,李东,马青华,等.长焰煤低温干馏脱硫动力学实验[J].能源环境保护,2021,35(4):58-63.

ZHANG Xuemei, LI Dong, MA Qinghua, et al. Experimental study on desulfurization dynamics of low-temperature carbonization of long flame coal[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4): 58-63.

长焰煤低温干馏脱硫动力学实验

张学梅¹, 李东¹, 马青华¹, 郝静远^{1,2}

(1.西安思源学院 能源及化工大数据应用教学研究中心,陕西 西安 710038;

2.西安交通大学 化工学院,陕西 西安 710038)

摘要:按照温度时间取样路线图,采用 HYLZ-2 型铝甑低温干馏炉热解东胜长焰煤,分析了热解方式、温度和时间对脱硫的影响,研究了恒速升温阶段和恒温阶段的动力学参数。结果表明:以 5 °C/min 恒速从 20 °C 升至 245 °C,有 20% 的硫从固态煤中析出;热解终温在 460~510 °C 恒温 320 min 后,仍有 60%~64% 的硫留在固态煤焦中;恒速升温阶段的平均脱硫率活化能和平均脱硫率指前因子分别为 30.23 kJ/mol 和 35.51;恒温阶段的脱硫率活化能 E 和脱硫率指前因子自然对数 $\ln A$ 值分别为 196.72 kJ/mol 和 25.689。

关键词:低温干馏热解;温度时间取样路线图;脱硫动力学;活化能;指前因子

中图分类号:X701.3

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)04-0058-06

Experimental study on desulfurization dynamics of low-temperature carbonization of long flame coal

ZHANG Xuemei¹, LI Dong¹, MA Qinghua¹, HAO Jingyuan^{1,2}

(1. Energy & Chemical Engineering Research Center, Xi'an Siyuan University, Xi'an 710038, China;

2. School of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710038, China)

Abstract: According to the temperature-time-sampling road map, Dongsheng long flame coal was pyrolyzed in HYLZ-2 aluminum retort low-temperature dry distillation furnace. The effects of pyrolysis mode, temperature and time on desulfurization were analyzed. The kinetic parameters of constant temperature rising stage and constant temperature stage were studied. The results show that 20% of sulfur is removed from solid coal when the temperature rises from 20 °C to 245 °C at a constant speed of 5 °C/min. After isothermal pyrolysis for 320 minutes at 460~510 °C, 60%~64% of sulfur still remains in the solid coal char. In the constant temperature rising stage, the average desulfurization activation energy and the average desulfurization pre-exponential factor are 30.23 kJ/mol and 35.51, respectively. The activation energy and the natural logarithm of desulphurization pre-exponential factor in the constant temperature stage are 196.72 kJ/mol and 25.689, respectively.

Key Words: Low temperature carbonization; Temperature-time-sampling road map; Desulfurization dynamics; Activation energy; Pre-exponential factor

0 引言

长焰煤低温干馏热解是国内改善低阶煤的高水分和高挥发分及低热值的不足、提高加工利用

适用性的提质工艺之一^[1]。在煤炭利用过程中,硫不仅污染环境还影响煤化工和下游钢铁产品的质量。各国学者从炉前、炉中和炉后 3 个方面进行了大量脱硫研究,其中,炉中脱硫因具有较高的

收稿日期:2021-04-18;责任编辑:金丽丽

基金项目:陕西省教育厅 2020 年度一般专项科学研究计划(20JK0858)

第一作者简介:张学梅(1987-),女,陕西榆林人,讲师,硕士,现从事煤炭资源高效清洁利用方面的研究。E-mail:476333285@qq.com

脱硫效率倍受关注。煤中硫分主要是有机硫和无机黄铁矿硫。其中有研究关于煤中硫在燃烧过程的析出规律^[2-4]、各类煤热解过程中硫迁移^[5-8]、高硫煤与生物质共热解时有机硫的迁移规律^[9-11]、富氢气氛下煤热解脱硫^[12-16]和添加剂脱硫^[17-18]。与低温干馏热解工艺最为接近的研究是以沁能焦煤为原煤,不同终温下半焦中的硫存在形态、相对含量及各形态硫的热解迁移规律^[19]。这些研究重在煤中具体形态硫热解迁移规律的探讨,对各类热解脱硫方法提供足够的基础理论支撑。但对于长焰煤低温干馏热解却很少涉及,其最基本原因是目前低温干馏热解的神府长焰煤是低硫低灰的长焰煤,所以长焰煤低温干馏中硫析出迁移脱除研究还未提到议事日程。为此本文将根据我国陕北地区的半焦(兰炭)生产厂的工艺过程,采用恒速升温热解和恒温热解的方式进行实验,对硫析出迁移动力学数据处理。制备一系列具有可比性却有不同干馏程度的兰炭样品,然后分析初始样、终止样和一系列中间样的脱硫率是如何随时间变化而变化,计算出反应动力学参数——脱硫速率常数、活化能和指前因子。

1 热解实验及硫分析数据

本实验采用 HYLZ-2 型铝甑低温干馏炉制备一系列具有可比性但有不同干馏程度的提质煤样品。实验采用相同起始样加三个阶段(干燥脱水阶段、轻微热解阶段、460 °C、485 °C 和 510 °C 三个温度的强烈热解阶段)20 个样品的温度时间取样路线图。

1.1 实验原料

产于鄂尔多斯盆地神府-东胜煤田出产的块状长焰煤。执行 GB/T 212—2008 进行煤工业分析。按 GB/T 214—2007 执行硫元素分析。煤质工业分析及硫元素结果见表 1。

表 1 东胜块煤原样工业分析及硫元素分析

Table 1 Proximate and St analysis of Dongsheng lump coal

%				
水分 M	灰分 A	挥发分 V	固定碳 FC	全硫 S _t
8.54	6.33	29.94	55.19	0.17

起始样:将 3 kg 产于鄂尔多斯盆地神府-东胜煤田的长焰煤在粉碎机中破碎到 1 mm 过筛,然后放入 60 °C 烘箱中烘烤 2 h 取出,在空气中冷却装入塑封袋并放入干燥皿中作为起始样备用,编

号“0”。

干燥脱水样:将 70.0 g 起始样按 5 °C/min 恒速升温 45 min,从 20 °C 升至 245 °C 后终止反应取样称重作为干燥脱水阶段样,编号“00”。

轻微热解样:将 70.0 g 起始样经过干燥脱水阶段和在 245 °C 停留 5 min 后,再以 5 °C/min 恒速升温,从 245 °C 升至三个不同温度(460 °C、485 °C 和 510 °C,编号分别为:“1-1”、“2-1”和“3-1”)后终止反应取样称重为轻微热解阶段样。

强烈热解样:强烈热解样是在三个不同温度下 5 个不同恒温时间(20、60、120、200、320 min)取的样。编号“1-2”至“1-6”、编号“2-2”至“2-6”和编号“3-2”至“3-6”5 个样分别是在 460 °C、485 °C 和 510 °C 时恒温不同时间的强烈热解样。

1.2 总硫含量计算方法

因每个样品都由 70.0 g 起始样经过不同的温度和不等时间的低温干馏后所残留的固体,所以计算每个样品的干燥基总硫质量就有相同的比较标准。例如:起始样按失重后算出干燥基的总硫质量,总质量 70.0 g;水分 8.54%;硫分 0.17%。

干燥基总硫质量为 $70.0 \times (1 - 0.0854) \times 0.0017 \times 1000 = 108.84$ mg。

以此类推,其余样品均按失重后计算出干燥基的总硫质量。当煤被加热时,硫从固态煤中析出而减少。对于残留固态煤焦而言,硫含量是减少的。所以本文采用“脱硫量”来比较不同样品间的干燥基总硫质量的差别。20 个样品的干燥基总硫和脱硫量见表 2。

根据表 2 的数据制作不同温度、时间下脱硫量的变化,如图 1 所示。在图 1 中,红色垂直线表示时间为零时的起始温度为室温 20 °C;另一条蓝色垂直线表示干燥脱水温度 245 °C。

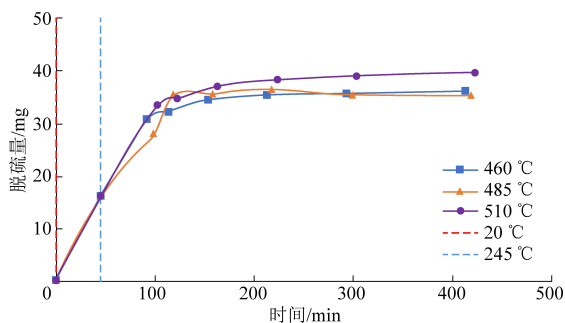


图 1 不同时间、温度下脱硫量的变化图

Fig.1 Desulfurization at different temperatures and time

表 2 20 个样品的干燥基总硫及脱硫量

Table 2 Total sulfur and desulfurization amount of 20 samples on dry basis

温度	编号	总质量/g	硫分/%	干燥基总硫/mg	脱硫量/mg
20 ℃	0	70.0	0.17	108.84	0.00
245 ℃	00	64.3	0.14	88.88	19.96
460 ℃	1-1	54.5	0.14	74.39	34.45
	1-2	54.0	0.14	73.44	35.40
	1-3	53.0	0.13	70.76	38.09
	1-4	52.4	0.13	69.95	38.89
	1-5	51.9	0.13	69.81	39.03
	1-6	51.4	0.14	69.39	39.45
485 ℃	2-1	57.5	0.13	77.34	31.50
	2-2	53.7	0.13	70.08	38.76
	2-3	53.0	0.13	69.70	39.15
	2-4	51.6	0.13	69.14	39.70
	2-5	51.6	0.14	69.92	38.92
	2-6	51.2	0.14	69.89	38.95
510 ℃	3-1	54.6	0.13	71.80	37.04
	3-2	52.8	0.13	70.75	38.09
	3-3	51.6	0.13	68.63	40.21
	3-4	50.6	0.13	67.30	41.54
	3-5	49.7	0.13	66.60	42.24
	3-6	48.9	0.13	65.77	43.07

结合表 2 和图 1 可以得出,在三个不同恒温下的单位时间脱硫量均较小。在 460 ℃、485 ℃ 和 510 ℃ 下恒温 320 min 的脱硫量仅分别为 5.00 mg、7.45 mg 和 6.03 mg。以 5 ℃/min 速度从 20 ℃ 升至 245 ℃ 后再升温至 460 ℃、485 ℃ 和 510 ℃ 时每分钟脱硫量分别为 0.37 mg、0.32 mg 和 0.36 mg。脱水干燥阶段和轻微热解阶段的单位时间脱硫率几乎相等,即从原点开始与后两点可以连成一直线。在恒温强烈热解阶段,温度高的单位时间脱硫量大于温度低的单位时间脱硫量。以 5 ℃/min 恒速升温至 245 ℃ 时,已经有硫从固态煤中脱除。这也佐证张明旭的研究结论“FeSO₄ 分解形成 Fe₂O₃ 而析出硫的反应始于 225 ℃”^[2]。热解终温在 460~510 ℃,原煤中 60.43%~63.75% 的硫仍留在固态煤焦中。这也证实王之正等人的研究结论“硫经高温热解有 60%~70% 留在焦炭中”^[19]。

2 动力学计算和讨论

本文采用 Coats-Redfern 法计算热解工况下动力学参数。气固多相化学反应的反应机理很复杂,通常用于表示反应速率和转化率之间关系如

式(1)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中: k 为速度常数,量纲与反应级数有关; n 为反应级数; t 为反应时间, min; α 为转化率, %。如果用失重率来代替转化率(式(2)),则有

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

式中: w_0 为试样原始量, 70.0 g; w 为试样在某一时刻的量, g; w_f 为试样终点时残余量, g。原先是以失重率来表示转化率。

失重率是某一时刻的失重质量与热解结束时的失重质量之比。脱硫率则是某一时刻的硫从固态煤中脱除质量与热解结束时的硫从固态煤中脱除质量之比。如果用脱硫率来表示转化率,则 W_0 现为起始样的干燥基总硫质量, 0.108 84 g; W 为在某一时刻的样品干燥基总硫质量, g; W_f 为采用最高温度 510 ℃ 和最长恒温时间 320 min 的样品作为热解结束时残余干燥基总硫质量, 0.065 77 g。

Arrhenius equation(式 3) 是适用于基元和非基元化学反应的速度常数与温度之间的经验关

系式。

$$\ln k_i = \ln A - \frac{E}{RT_i} \quad (3)$$

式中: E 为活化能, kJ/mol ; T 为绝对温度, K ; A 为指前因子, min^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。在此采用“g”作为动力学的计量单位是为了使得计算得出的脱硫率活化能 E 和指前因子 A 能和失重率活化能 E 和指前因子 A 进行比较。

2.1 恒速升温热解

恒速升温热解动力学所用的方程在一些参考文献^[20-25]中都有详细说明, 本文就不做赘述。恒速升温热解表示温度和时间都是变量, 但温度是以恒定速率上升, 升温速率见式(4):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

当温度变化不大时 E 可视为定值。由式(1)、(3)和(4)可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A(1-\alpha)^n}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

当 $n=1$ 时, 设定初始条件为 $\alpha=0$ 时 $T=T_0$, 对方程(5)进行积分得:

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

方程(7)的右边为:

$$\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P(y) \quad (7)$$

$$P(y) = \int_y^\infty \frac{e^{-y}}{y^2} dy \quad (8)$$

假设 $n=1$ 时, 根据 Doyle^[26] 近似积分(式9)得:

$$P(y) \approx \exp(-5.33 - 1.05y) \quad (9)$$

结合 Doyle 近似积分, 方程(6)为:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5.33 - 1.05 \frac{E}{RT} \quad (10)$$

以方程(10)左边对 $1/T$ 作图, 应得一直线。因为方程中的 b 和 R 是常数并已知, 所以该直线的斜率和截距可求活化能 E 和指前因子 A 。

起始样按 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 恒速升温 45 min 从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $245 \text{ }^\circ\text{C}$ 后再升至 $460 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $485 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $510 \text{ }^\circ\text{C}$ 三个不同温度。按方程(10)左边对 $1/T$ 作图如图2所示。

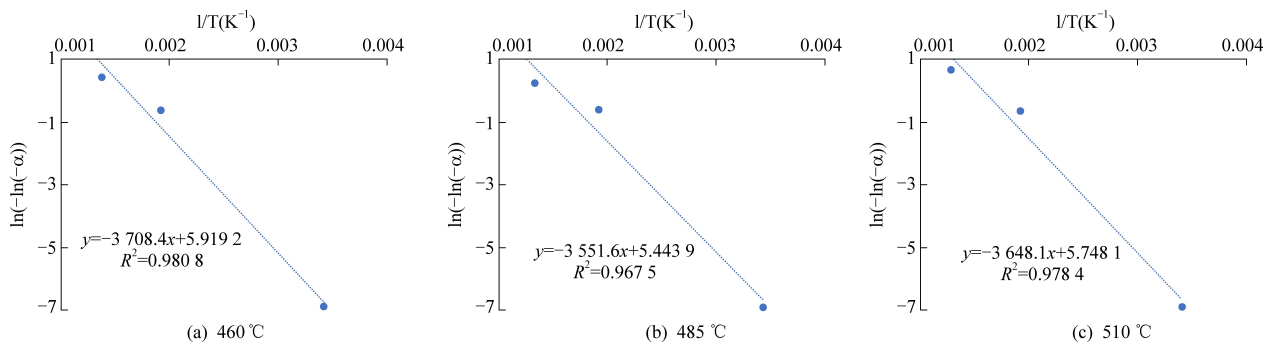


图2 三个不同温度下 $\ln(-\ln(1-\alpha))$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig.2 Relationship between $\ln(-\ln(1-\alpha))$ and $1/T$ at three different temperatures

图2显示3条直线方程的斜率和截距, 以及该直线方程与相应3点数据的 R^2 。按3条直线的斜率和截距求得相应的恒速升温脱硫率指前因子 A 和恒速升温脱硫率活化能 E 列于表3。

表3 三个阶段的指前因子和活化能

Table 3 Pre exponential factor and activation energy of three stages

阶段	活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}
原样恒速升温至 $460 \text{ }^\circ\text{C}$	30.330	36.15
原样恒速升温至 $485 \text{ }^\circ\text{C}$	29.530	26.75
原样恒速升温至 $510 \text{ }^\circ\text{C}$	30.830	43.64

平均恒速升温脱硫率活化能 30.23 kJ/mol 。平均恒速升温脱硫率指前因子 35.51 。这脱水干

燥阶段和轻微热解阶段都采用 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 恒速升温, 同时根据图1的数据单位时间脱硫率几乎相等, 即相应3点数据的 R^2 在 0.96 到 0.99 之间, 所以在方程推导中假设 $n=1$ 是合理的。

2.2 恒温热解

当 $n=1$, 恒温热解时, 失重率只与恒温的时间有关, 即

$$-\ln(1-\alpha) = kt + C \quad (11)$$

方程(11)显示在某一特定温度下恒温热解时, $-\ln(1-\alpha)$ 与时间 t 成直线关系。该直线的斜率为速度常数 k , 截距为积分常数 C 。如果有两个以上温度下的速度常数 k , 可根据方程(3)求活化能 E 和指前因子 A 。

强烈热解是在三个不同温度下 6 个不同恒温时间(0、20、60、120、200、320 min)取的样。根据 18 个样品的取样时间和相应的脱硫率,

将 $\ln(1-\alpha)$ 与时间 t 作图如图 3 所示。

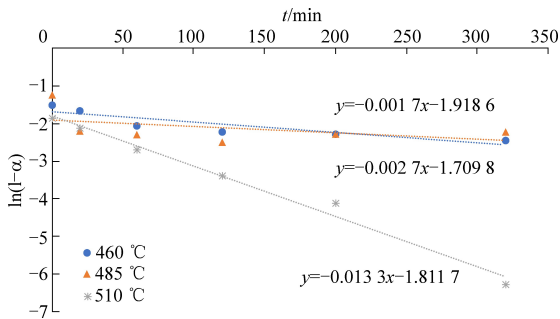


图 3 三个不同温度下 $\ln(1-a)$ 与 t 的关系图

Fig.3 Relationship between $\ln(1-a)$ and t at three different temperatures

有三个温度下的速度常数 k , 可根据方程(3)求活化能 E 和指前因子 A 。表 3 列出恒温热解阶段三个温度下的速度常数 k 和按方程 3 计算得到的 $\ln k$ 和 $1/T$ 。

表 4 方程(3)和方程(11)的参数

Table 4 Parameters of equation (3) and equation (11)

温度/°C	速度常数 k	积分常数 C	$1/T$	$\ln k$
460	0.001 668	1.918 6	0.001 364	-6.396 01
485	0.002 661	1.709 8	0.001 319	-5.929 20
510	0.013 281	1.811 7	0.001 277	-4.321 42

根据表 3 的数据以 $\ln k$ 和 $1/T$ 作图得图 4。通过图 4 中直线的斜率, 计算出在恒温强烈热解阶段的脱硫率活化能 E 为 196.72 kJ/mol 和脱硫率指前因子的自然对数值 $\ln A = 25.689$ 。

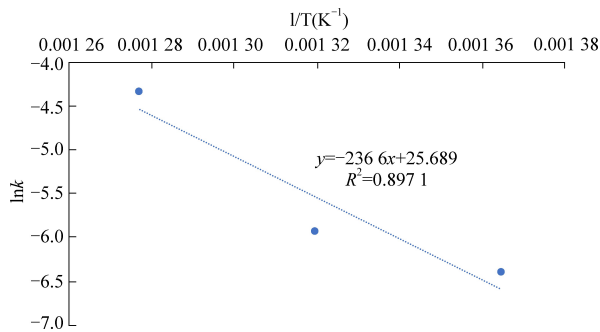


图 4 $\ln k$ 和 $1/T$ 关系图

Fig.4 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

3 结 论

(1) 以上实验研究证明采用先恒温升温后恒温热解东胜长焰煤制备不同脱硫率的提质煤是切实可行的。

(2) 脱硫数据证明以 5 °C/min 恒速从 20 °C 升至 245 °C 时, 就已经有 20% 的硫从固态煤中析出, 剩下 80% 的硫仍留在固态煤焦中。热解终温在 460~510 °C, 即使经过 320 min, 原煤中 60%~64% 的硫仍留在固态煤焦中。

(3) 用恒速升温的动力学方程处理干燥脱水阶段和轻微热解阶段的 9 个 3 组脱硫率数据, 计算出平均恒速升温脱硫率活化能为 30.23 kJ/mol, 平均恒速升温脱硫率指前因子 35.51。这 3 组脱水干燥阶段和轻微热解阶段的单位时间脱硫率几乎相等。

(4) 用恒温动力学方程处理强烈热解阶段的 18 个 3 组在不同温度下的脱硫率数据, 计算出三个温度下的速度常数 k 。再根据适用于化学反应速度常数与温度之间的 Arrhenius equation 经验关系式, 计算出在恒温时脱硫率活化能 E 为 196.72 kJ/mol 和脱硫率指前因子的自然对数值 $\ln A = 25.689$ 。

参考文献

- [1] 史俊高, 安晓熙, 房有为. 我国低阶煤热解提质技术现状及研究进展 [J]. 中外能源, 2019, 24 (4): 15-23.
- [2] 张明旭, 闵凡飞, 栗元龙. 煤中硫在燃烧过程中析出规律的热分析模拟研究 [J]. 淮南工业学院学报, 2002 (4): 40-44.
- [3] Zheng Mo, Li Xiaoxia, Liu Jian, et al. Initial chemical reaction simulation of coal pyrolysis via ReaxFF molecular dynamics [J]. Energy and Fuels, 2013, 27 (6): 2942-2951.
- [4] Zhan Jinhui, Wu Rongcheng, Liu Xiaoxing, et al. Preliminary understanding of initial reaction process for subbituminous coal pyrolysis with molecular dynamics simulation [J]. Fuel, 2014, 134: 283-292.
- [5] 冯盛丹, 樊建江, 李平, 等. 马莲台煤热解过程中硫元素的迁移规律研究 [J]. 煤炭工程, 2018, 50 (7): 133-136.
- [6] 王凤, 李光跃, 卢金荣, 等. ReaxFF 方法研究的褐煤热解过程中硫的迁移机理 [J]. 煤炭转化, 2016, 39 (1): 21-25.
- [7] 邹涛, 张勇, 贺根良, 等. 神府煤热解中试过程中硫、氮迁移分布探讨 [J]. 煤化工, 2015, 43 (6): 21-25+34.
- [8] 李梅, 杨俊和, 夏红波, 等. 典型炼焦高硫煤热解过程中硫迁移规律研究 [J]. 煤炭转化, 2013, 36 (4): 41-45.
- [9] 李佳佳, 李梅, 程雪云, 等. 高硫煤与生物质共热解时有机硫的迁移规律 [J]. 煤炭转化, 2019, 42 (5): 18-26.
- [10] 陈娟, 闫涛. 生物质型煤热解过程中硫元素迁移特性 [J]. 当代化工, 2020, 49 (4): 544-547.
- [11] 钱亚平, 李伟锋, 陈雪莉, 等. 煤和蓝藻的共热解特性研究 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2013, 39 (1): 35-41.
- [12] 刘军利, 唐惠庆, 郭占成. 煤气部分返回炼焦过程焦炭

- 脱硫 [J]. 燃料化学学报, 2004 (3): 268-273.
- [13] 廖洪强, 李保庆, 张碧江. 富氢气氛下煤热解脱硫脱氮的研究 [J]. 燃料化学学报, 1999 (3): 77-81.
- [14] 郭慧卿, 赵丽红, 马青兰, 等. 霍州煤氧化性气氛下热解预脱硫及硫的变迁 [J]. 煤炭转化, 2007 (2): 10-13.
- [15] 冯涛, 王春波, 郭泰成. 煤粉等温燃烧挥发分、焦炭分阶段 SO₂ 释放规律研究 [J]. 锅炉技术, 2015, 46 (6): 41-45.
- [16] 张柏林, 胡兆斌, 宋传阳, 等. 低温干馏煤气脱硫碱源的研究 [J]. 燃料与化工, 2019, 50 (1): 40-42.
- [17] 黄吉庆, 白宗庆, 白进, 等. 过渡金属添加剂对煤热解脱硫的影响 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40 (6): 641-647.
- [18] 赵融芳, 叶树峰, 谢裕生, 等. 焦煤中添加废塑料和脱硫剂的焦化过程研究 [J]. 燃料化学学报, 2004 (4): 418-423.
- [19] 王之正, 王利斌, 裴贤丰, 等. 沁能焦煤中各形态硫热解迁移规律研究 [J]. 煤炭科学技术, 2014, 42 (4): 116-120.
- [20] 李爱蓉, 吴道洪, 王其成, 等. 非等温热重分析长焰煤热解过程与动力学特征 [J]. 燃料与化工, 2013, 44 (6): 7-11.
- [21] 李文军, 陈姗姗, 陈艳鹏, 等. 基于热重的煤热解反应动力学试验研究 [J]. 中国煤炭, 2020, 46 (3): 84-89.
- [22] 郑明东, 白大勇. 东胜煤非等温热解特性与动力学参数确定 [J]. 煤化工, 2006 (2): 13-16+21.
- [23] 郭龙飞, 左海滨, 赵骏, 等. 超精煤热解行为及动力学研究 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24 (2): 40-45+50.
- [24] 周志杰, 范晓雷, 张薇, 等. 非等温热重分析研究煤焦气化动力学 [J]. 煤炭学报, 2006 (2): 219-222.
- [25] 郭延红, 程帆. 混煤热解动力学模型适应性分析 [J]. 燃烧科学与技术, 2019, 25 (6): 509-518.
- [26] Starink M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments; A comparison of the accuracy of iso-conversion methods [J]. Thermochimica Acta, 2003, 404: 163-176.