

UDC 662.67 : 662.66

WANG JIANQIU, ZHANG QI

COMPARISON OF COMBUSTION BEHAVIOUR BETWEEN OIL SHALE AND COAL UNDER ATMOSPHERIC AND ELEVATED PRESSURE

ВАН ДЗЯНЬ-ЧЖИ, ЖЕНЬ ЧЖИ

СРАВНЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И УГЛЕЙ ПРИ СЖИГАНИИ ПОД АТМОСФЕРНЫМ И ПОВЫШЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Abstract

The combustion behaviour of three oil shale and four coal samples were investigated under atmospheric and elevated pressure with YCR-1 pressurized DTA apparatus. With increasing temperature two peaks of heat release were observed on the DTA exothermal curve. The first one could be related to volatile matter, and the second one to fixed carbon. Computer integration of the areas under the first and second peaks (S_1 and S_2) gave the fractional contribution to heat release of volatile matter and fixed carbon, respectively. It is established that S_1/S_2 for oil shale is higher than that for coal. The characteristic temperatures of oil shale and coal are also different. Experimental data fitted overall with first order reaction yielded kinetic parameters. The difference in combustion behaviour of oil shale and coal should be taken into consideration in design and operation of plants.

Introduction

Coal-fired power generation constitutes the main component of power supply in China. With drastically increasing power demand, there is a nation-wide shortage of coal for power generation. Utilization of low grade fuel, such as waste coal or oil shale has received more attention.

Fluidized bed combustion of coal has proved to be an attractive technology because of its use of low-grade fuel, high efficiency and low environmental pollution. About one hundred recycling fluidized bed combustion plants are in operation now in the world. A West Germany Lurgi boiler (270 t/h) had been operating for 25,000 hours in April 1989. The Ahlstrom recycling bed aggregate (420 t/h, 110,000 kW) of Finland is the biggest one in the world. Other kinds of fluidized bed combustion plants were put into operation in the USA and France in the 1980s [1].

Research and development of pressurized fluidized bed plants began in the middle of the 1980s. The Board of Stockholm Energy in Sweden had built a 12 atm fluidized bed plant for a cogeneration unit of 200,000 kW in 1984 [2]. A PFBC demonstration plant was built in Ohio (USA) in 1988 with a 70,000 kW generator [3]. Pressurized fluidized bed test facilities were built in Finland to utilize peat [4]. A commercial scale pressurized

fluidized unit (330,000 kW) was built in West Virginia jointly by the USA and Sweden under the sponsorship of DOE [5]. In China, Nanjing Institute of Technology (now Southeastern University) initiated a pressurized fluidized bed combustion project in 1981 with the support of State Science and Technology Commission and built its test facilities in 1984 [6]. The operating pressure of pressurized fluidized bed is generally 12–16 atm, its thermal efficiency is as high as 99% and its effluent gas is compatible with gas turbine. Its fly ash, nitrides and sulfides concentrations are lower than permitted by emission standard. Moreover, high sulfur, high ash and low heating value fuels can readily be utilized. Bituminous coal, anthracite, peat or waste coal are generally used. However, little use has been made of oil shale. Coal, even waste coal, differs from oil shale in their properties. The combustion behaviour of oil shale compared with that of coal has been studied in the present work.

Samples

Three kinds of oil shale, i. e., Fushun, Maoming and Estonian and four kinds of coal, i. e., Huangxian lignite, Liupanshui waste coal, Datong bituminous coal and Rujigou anthracite were investigated to compare the combustion behaviour of oil shale with coal samples of different coalification and heating value (see Table 1). The samples were finely ground to under 200 mesh, dried by infrared rays, then investigated under atmospheric and elevated pressure with YCR-1 pressurized DTA apparatus.

Table 1. Properties of oil shale and coal samples

Таблица 1. Основные показатели качества изученных образцов

	Industrial analysis, %				Heating value, kcal/kg	Organic carbon, %
	Moisture	Vol. mat.	Ash	CO ₂		
Fushun oil shale	4.15	17.53	73.86	2.4	1364	12.6
Maoming oil shale	2.57	19.16	73.70	1.4	1745	16.2
Estonian oil shale	0.12	41.5	39.5	18.7	3200	43.2
Huangxian lignite	19.6	56.61	8.86		6784	
Liupanshui waste coal	1.53	41.76	19.13		4419	50.8
Datong bituminous coal	4.72	25.63	7.72		6622	75.5
Rujigou anthracite	1.03	8.71	7.64		7696	85.1

Apparatus and Experimental

1. YCR-1 DTA apparatus made by Beijing Optical Instrument Factory was modified to operate at 1000 °C and up to 100 atm (Fig. 1).

2. **Experimental conditions.** Medium: Air. Pressure: Atmospheric, 6, 12, 18 atm (gauge). Amount of sample: 10–15 mg. Reference: Oil shale ash for oil shale, calcined Al₂O₃ for coal. Heat-up rate: 10 °C/min. Recorded paper speed: 4 mm/min. Measuring range: 100 μV in general, 250 μV for Huangxian lignite (18 atm), Estonian oil shale (12 atm, 18 atm).

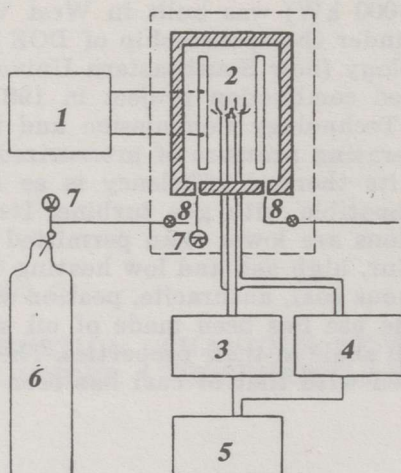


Fig. 1. Laboratory apparatus: 1 — temperature control, 2 — pressurized DTA apparatus, 3 — temperature compensation, 4 — amplifier, 5 — recorder, 6 — compressed air cylinder, 7 — pressure gauge, 8 — valve

Рис. 1. Лабораторное оборудование

3. Experimental method. A sample of 10–15 mg was weighed on a one hundred thousandth precision balance and put into a $\varnothing 5 \times 4$ mm crucible together with an equivalent amount of reference, then placed in the sample holder of the DTA apparatus. The pressure vessel was sealed tight, then pressurized air was passed through and adjusted to the pressure needed, which was kept constant during combustion. The sample was heated up with constant rate to the burn up temperature. The DTA exothermal curve was obtained.

Results and Discussion

The DTA exothermal curves were converted to unit weight samples, as shown in Fig. 2. With rising temperature, two peaks of heat release can be observed. The first one can be related to volatile matter, and the second one to fixed carbon. The changes in curves shape visualize the oxidation capability, release of volatile matter, the degree of burn-up of the fuel etc. In Table 2 the characteristic temperatures of samples are given and the same are also illustrated in Fig. 3.

(1) Under atmospheric pressure the temperature of vigorous combustion of volatile matter, T_2 , for oil shale is nearly the same as for waste coal, while being lower than that for anthracite by tens of degrees (centigrade). The temperature of vigorous combustion of fixed carbon, T_5 , for oil shale is lower than that for waste coal, bituminous coal and anthracite approximately 100 degrees.

(2) Computer integration of the areas under the first and second peaks gave the fractional contribution to heat release in the combustion of volatile matter and fixed carbon respectively, as shown in Table 3.

Oil shale in China has a high ash content (75%), a very low, heating value, and its organic carbon content is as low as 10–20%. In contrast to it, ash and organic carbon contents for waste coal are 20% and 50%, respectively. However, the heat generated during combustion of volatile

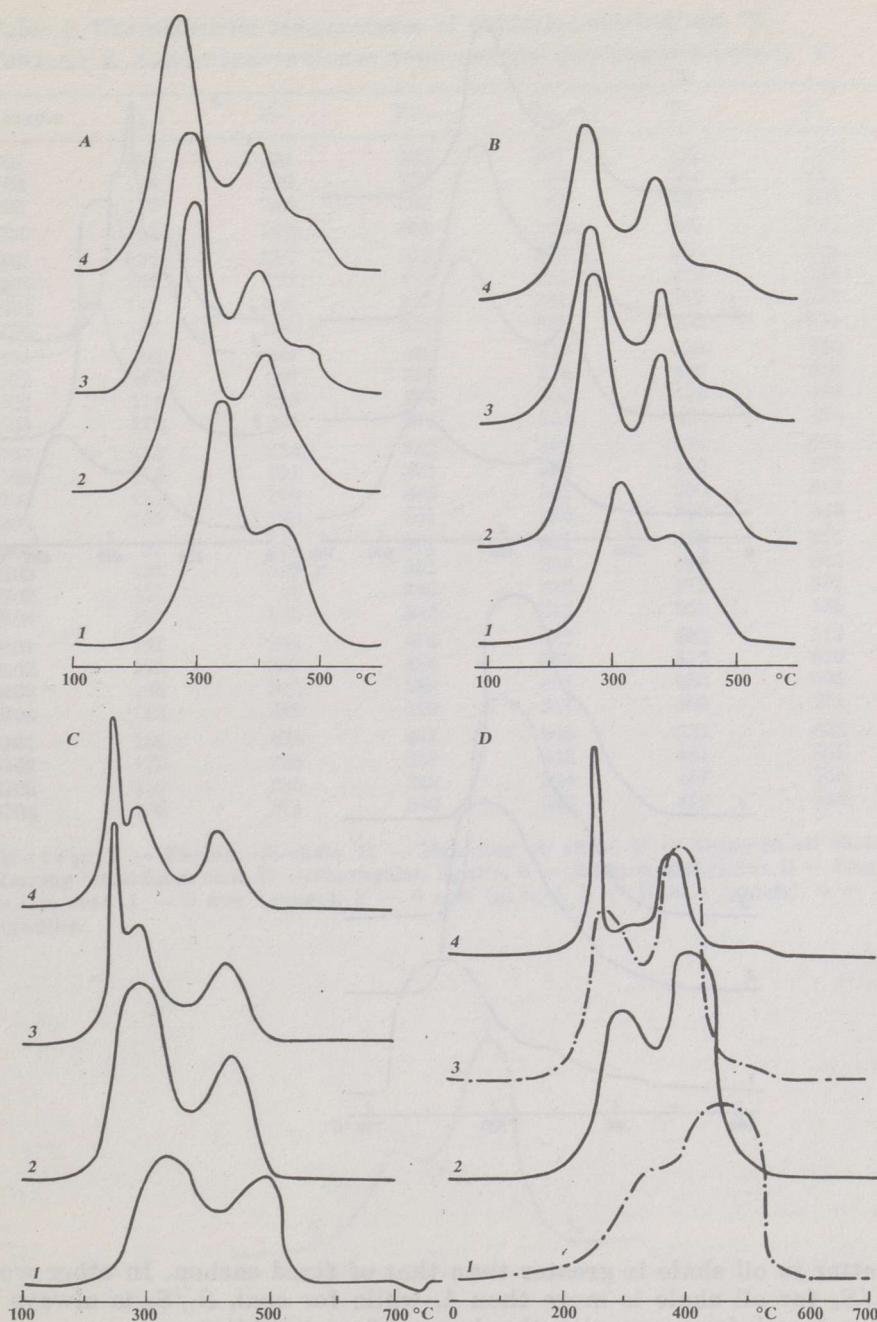
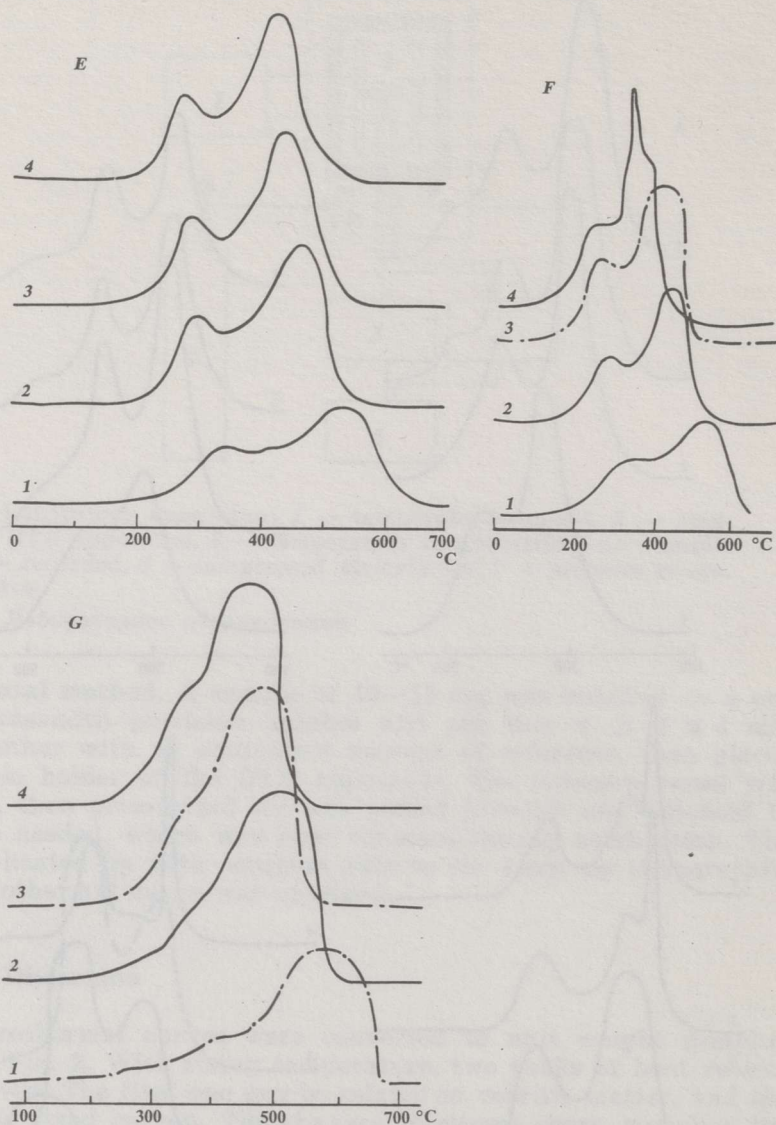


Fig. 2. DTA curves under different pressures (1 — 6 atm (gauge); 2 — 6 atm (gauge); 3 — 12 atm (gauge); 4 — 18 atm (gauge); A — Fushun oil shale; B — Maoming oil shale; C — Estonian oil shale; D — Huangxian lignite; E — Liupanshui waste coal; F — Datong bituminous coal; G — Rujigou anthracite

Рис. 2. Термограммы ДТА, полученные при различных давлениях (1 — 0, 2 — 6, 3 — 12 и 4 — 18 атм, по манометру): А — фушунский горючий сланец; В — маоминский горючий сланец, С — эстонский сланец-кукерсит, Д — хуанцзяньский лигнит, Е — отходы добычи люпанчуйского угля, F — датонский битуминозный уголь, G — руджигайский антрацит



matter in oil shale is greater than that of fixed carbon. In other words, S_1/S_2 for oil shale is more than 1, while for coal, S_1/S_2 is always less than 1 and decreases with the degree of coalification.

(3) The peak shapes are different for different samples and the two peaks overlap to some extent. With increasing pressure, overlapping tends to decrease, with the first peak moving toward the lower temperature. It is more evident for oil shale that the first peak becomes smaller in width and greater in height. It shows that the volatile matter burns more readily under pressure. No obvious change could be observed for coal but the burn-up temperature of coal sample changes greatly with increasing pressure, about 100 degrees with the increase of pressure from atmospheric to 18 atm (gauge). For oil shale the change is merely from several to tens of degrees.

Table 2. Characteristic temperatures of oxidation-combustion, °C
Таблица 2. Характеристические температуры окисления-горения, °C

Sample	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
F01	203	341	408	397	427	546
F02	173	299	370	359	401	541
F03	170	284	362	352	409	539
F04	161	273	359	348	400	541
M01	157	327	375	369	400	535
M02	137	272	350	337	379	528
M03	147	268	342	331	375	519
M04	137	256	335	321	368	514
U01	192	347	428	416	503	553
U02	170	291	389	374	439	529
U03	174	279	376	356	425	498
U04	172	231	378	355	424	494
D01	113	352	422	390	534	655
D02	113	291	371	336	450	573
D03	113	270	346	321	390	558
D04	105	268	341	320	380	548
H01	97	331	371	351	435	565
H02	123	289	351	334	392	542
H03	133	245	345	318	372	532
H04	137	232	342	312	364	535
R01	181	394	476	447	582	712
R02	195	367	414	393	512	610
R03	185	343	389	361	480	595
R04	183	336	379	357	466	571
G01	156	354	447	399	531	652
G02	170	295	357	343	461	581
G03	159	285	348	334	437	568
G04	145	271	340	327	419	553

Notes: F — Fushun oil shale, M — Maoming oil shale, U — Estonian oil shale, D — Datong bituminous coal, H — Huangxian lignite, R — Rujigou anthracite, G — Liupanshui waste coal. 1 — 0 atm (gauge), 2 — 6 atm (gauge), 3 — 12 atm (gauge), 4 — 18 atm (gauge).

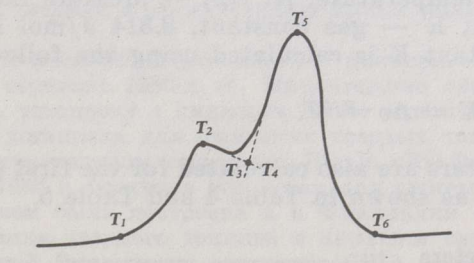


Fig. 3. Illustration of characteristic temperatures: T_1 — temperature at which oxidation of volatile matter begins, T_2 — temperature of vigorous combustion of volatile matter, T_3 — temperature of completion of combustion of volatile matter, T_4 — temperature at which combustion of fixed carbon begins, T_5 — temperature of vigorous combustion of fixed carbon, T_6 — temperature of burn-up of fixed carbon

Рис. 3. Схема определения характерных температур ДТА для летучих веществ (T_1 — начало горения, T_2 — выгорание основной массы, T_3 — конец горения) и твердого углерода (T_4 — начало горения, T_5 — выгорание основной массы, T_6 — полное выгорание)

Table 3. Fractional contribution of volatile matter and fixed carbon

Таблица 3. Вклад в тепловыделение летучих веществ и твердого углерода

	Volatile matter S_1	ixed carbon S_2	S_1/S_2
Fushun oil shale	0.64	0.36	1.78
Maoming oil shale	0.57	0.43	1.33
Estonian oil shale	0.67	0.33	2.03
Huangxian lignite	0.42	0.58	0.72
Datong bituminous coal	0.29	0.71	0.41
Liupanshui waste coal	0.28	0.72	0.38
Rujigou anthracite	0.18	0.82	0.22

Reaction Kinetics

The fundamental equation to describe the combustion kinetics is:

$$\frac{dx}{dt} = Af(p)e^{-E/RT}(1-x)$$

where a pressure factor $f(p)$ is set into the general kinetic equation, to take into account the reaction pressure. For constant heat-up rate $T = T_0 + \varphi t$:

$$\frac{dx}{1-x} = -\frac{Af(p)}{\varphi} \int_0^T e^{-E/RT} dT.$$

Its approximate integration gives:

$$\int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{RT^2}{E} \left[\frac{1 - 2(RT/E)}{1 - 6(RT/E)^2} \right] e^{-E/RT}$$

where x — conversion of solid reactant, %; t — reaction time, sec; E — apparent energy of activation, J/mol; A — apparent frequency factor, sec^{-1} ; T — reaction temperature, K; $f(p)$ — pressure factor, atm; φ — heat-up rate, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; R — gas constant, 8.314 J/mol K.

Reaction rate constant K is calculated using the following equation:

$$K = Ae^{-E/RT}.$$

The kinetic parameters are also calculated for the first (K_1) and second (K_2) peak separately, as shown in Table 4 and Table 5.

Table 4. Kinetic parameters

Таблица 4. Кинетические параметры

	Activation energy, KJ/mol			Frequency factor, factor, sec^{-1}			Correlation coefficient		
	E	E_1	E_2	A	A_1	A_2	R	R_1	R_2
F01	52.84	71.50	44.37	1.767E + 02	9.957E + 03	3.259E + 01	0.9784	0.9916	0.9966
M01	50.29	68.38	42.39	1.371E + 02	7.767E + 03	2.756E + 01	0.9957	0.9964	0.9969
U01	45.96	59.89	44.03	3.12 E + 01	6.957E + 03	1.876E + 01	0.9795	0.9866	0.9874
D01	35.96	41.11	34.59	2.243E + 01	8.167E + 00	1.560E + 01	0.9921	0.9971	0.9856
H01	44.65	46.17	44.79	2.360E + 01	3.433E + 01	2.15 E + 01	0.9956	0.9994	0.9940
R01	48.97	42.66	62.17	8.033E + 01	2.487E + 01	4.571E + 01	0.9967	0.9988	0.9937
G01	45.23	55.13	39.29	1.127E + 01	1.164E + 02	3.429E + 00	0.9904	0.9951	0.9833

Table 5. Reaction rate constant at 800 °C, atm⁻¹Таблица 5. Показатели кинетики горения при 800 °C, атм⁻¹

	K	K ₁	K ₂
Fushun oil shale	0.4950	3.288	0.225
Maoming oil shale	0.4878	3.639	0.2403
Estonian oil shale	0.1805	0.8433	0.1347
Datong bituminous coal	0.03981	0.0814	0.0323
Huangxian lignite	0.1581	0.1948	0.1418
Rujigou anthracite	0.03315	0.0208	0.0617
Liupanshui waste coal	0.0702	0.2408	0.0419

It is evident from kinetic calculations that by combustion at 800 °C for all samples (with the exception of anthracite) the reaction rate of volatile matter is higher than that of fixed carbon. In case of pulverized fuel, oil shale burns faster than coal.

In summary, the combustion behaviour of oil shale differs from coal in their characteristic temperatures, heat release and reaction rate. It should be taken into consideration in design and operation of plants.

РЕЗЮМЕ

Для Китая сжигание угля — основной источник получения электроэнергии. Однако энергетические потребности страны возрастают столь быстро, что угля для производства энергии уже не хватает. По этой причине использование низкокалорийных топлив, таких, как отходы добычи угля или горючие сланцы, привлекают все большее внимание специалистов.

Применительно к низкосортным углям весьма перспективна технология сжигания в кипящем слое, поскольку процесс этот высокоэффективен и экологически безопасен.

В мире эксплуатируется около сотни установок для сжигания твердых топлив в рециркулирующем кипящем слое. Паровой котел западногерманской компании «Лурги» (270 т/ч) к апрелю 1989 г. отработал уже 25 тыс. ч. Агрегат с рециркулирующим слоем компании «Альстром», Финляндия (420 т/ч, 110 тыс. кВт), является самым крупным в мире. В 1980-х гг. в США и Франции были введены в эксплуатацию другие виды установок сжигания в кипящем слое.

Исследования и разработка установок с кипящим слоем под давлением были начаты в середине 1980-х гг. Министерство энергетики Швеции построило в 1984 г. установку с кипящим слоем мощностью 200 тыс. кВт. Демонстрационная установка для сжигания твердых топлив в кипящем слое под давлением (с генератором мощностью 70 тыс. кВт) была сооружена в штате Огайо (США) в 1988 г. Опытная установка для сжигания торфа в кипящем слое под давлением была построена и в Финляндии. Промышленная установка для сжигания твердого топлива в кипящем слое под давлением построена в Западной Вирджинии совместно США и Швецией при финансовой поддержке Министерства энергетики США.

В Китае, в Наньянском технологическом институте (новый Юго-Восточный университет), в 1981 г. начаты работы по проектированию установок для сжигания твердых топлив в кипящем слое под давлением. При поддержке Государственной комиссии по науке и технологии в 1984 г. построено опытное оборудование. Установка эксплуатировалась в основном при давлении 12—16 атм., ее термическая эффективность составляла 99 %, получаемый в процессе сжигания отходящий газ может использоваться для приведения в движение газовой турбины. Содержание соединений азота и серы в летучей золе было ниже допустимого стандартом уровня. Более того, в этом процессе возможно использование высокосернистых, высокозольных и низкокалорийных топлив. Как правило, работы в этой области велись для битуминозных углей, антрацита, торфа или отходов добычи или обогащения

угля. В части использования горючих сланцев сделано пока немного. Уголь, как и отходы добычи и обогащения угля, отличается по своим свойствам от горючих сланцев. В представленной работе изучено поведение сланца при сжигании в кипящем слое по сравнению с углем.

Исследовали три типа горючих сланцев — из Фушуня, Маомина и Эстонии, а также четыре типа угля — хуаньцзянский лигнит, отходы добычи люпанчуйского угля, датаньский битуминозный уголь и руджигайский антрацит (табл. 1).

Образцы измельчали до крупности кусков менее 200 меш, высушивали в инфракрасных лучах и изучали при атмосферном и повышенном давлении с использованием устройства УСП-1 дифференциального термического анализа (ДТА). В статье подробно описывается использованная аппаратура, которая позволяет вести исследования при температурах до 1000 °С и давлении до 100 атм. (рис. 1), а также методика эксперимента.

Результаты и обсуждение

Экзотермическая кривая ДТА характеризует единицу веса образца, как это показано на рис. 2. С возрастанием температуры наблюдаются два пика выделения тепла. Первый относится к летучим продуктам, а второй — к фиксированному углероду. Изменение вида кривой отражает способность окисления, выделения летучих продуктов, а также степень сжигания топлива. В табл. 2 приводятся температурные характеристики образцов, которые иллюстрирует рис. 3.

Интегральная площадь первого и второго пика дает фракционное распределение выделения тепла при сжигании летучих продуктов и фиксированного углерода соответственно, как это видно из табл. 3.

Сланцы Китая имеют высокое содержание золы (около 75 %) и очень низкую удельную теплоту сгорания. Мало содержится и органического углерода — 10—20 %, а в отходах угля, напротив, золы содержится около 20 % и органического углерода — 50 %. Тем не менее при сжигании летучих продуктов в случае горючих сланцев тепла выделяется больше, чем при сжигании фиксированного углерода.

Виды пика, различные для различных образцов, и два пика в некоторой степени совпадают. С увеличением давления частичное совпадение имеет тенденцию к уменьшению. Причем первый пик сдвигается к более низкой температуре. Это более явно выражено для сланца — первый пик уменьшается по ширине и увеличивается по высоте. Это говорит о том, что летучие продукты интенсивнее и легче горят под давлением.

Расчеты кинетики горения при 800 °С показывают, что для каждого образца скорость горения летучих продуктов выше скорости горения фиксированного углерода. При распылении топлива сланец горит быстрее угля (таблицы 4 и 5).

Поведение горения сланца и угля различается по своей температурной характеристике, выделению тепла и скорости реакции. Полученные экспериментальные данные важны при проектировании и эксплуатации установок для сжигания твердых топлив в кипящем слое.

REFERENCE

1. *Liu Dechang, Lin Zhijie*. International development and latest trends of fluidized bed combustion (in Chinese). 1989.
2. *Almqvist P. et al*. Status of the PFBC Project in Vartan, Stockholm // 10th Intern. Conf. on Fluidized Bed Combustion. 1989. P. 195.
3. *Mudd M. J.* Status of AEP's Tidd PFBC Demonstration Plant // Ibid. P. 203.
4. *Hulkkonen S. and Jakkola A.* The Otaniemi Pressurized Fluidized Bed Test Facility and Research Project. // Ibid. P. 233.
5. *Robertson A. et al*. Second-generation PFB Combustion Plant. Ibid. P. 435.
6. *Fan Congzheng et al*. Research and Development of Coal-fired pressurized bed combustion. // Conference on Low-grade Coal Combustion (in Chinese), May 1986.
7. *Cai Gengai*. Reaction Process and Mechanism of thermal Oxidation and Combustion of Coal. // J. of Fuel Chemistry and Technology (in Chinese). 1989, No. 4.

*United Research Institute
of Applied Chemistry
and Chemical Engineering,
Petroleum University
Beijing, China*

*Presented by Qian Jialin
Received 30.11.90*

*Представил Цянь Цзя-линь
Поступила в редакцию
30.11.90*