

胜利褐煤快速热解特性

许修强^{1,2}, 丁力^{1,2}, 郭启海^{1,2}, 赵小楠^{1,2}

(1. 神雾科技集团股份有限公司, 北京 102200; 2. 北京市低变质煤与有机废弃物热解提质工程技术研究中心, 北京 102200)

摘要:为考察热解温度对热解产物品质及挥发分残留的影响,在10 kg/h自制褐煤快速热解提质试验设备上,以胜利褐煤为试验原料,考察了400~900℃热解提质温度对热解产物产率、气体产物组成、半焦微观结构以及残余挥发分的影响。结果表明,随着热解温度的升高,半焦产率逐渐降低,气体产率升高,焦油的产率先升高后降低,700℃时焦油产率最大;热解气体中的CO₂随着热解温度的升高逐渐降低,H₂和CO含量随着热解温度的升高而增加;随着热解温度的升高,挥发分不断释放导致半焦含氧官能团以及高活性的小的缩合芳环减少;热解温度≥700℃,半焦残留的挥发分较低,固定碳较多,基本满足电石用焦的要求。

关键词:胜利褐煤;热解;半焦;热解气;焦油

中图分类号:TQ530

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0028-05

Characteristics of rapid pyrolysis of Shengli brown coal

Xu Xiuqiang^{1,2}, Ding Li^{1,2}, Guo Qihai^{1,2}, Zhao Xiaonan^{1,2}

(1. Shenwu Technology Group Co., Ltd., Beijing 102200, China; 2. Pyrolysis and Quality Engineering Technology Research Center of Low Rank Coal and Organic Waste in Beijing, Beijing 102200, China)

Abstract:To investigate the influence of pyrolysis temperature on pyrolysis product grade and residual volatile, the effect of temperature from 400 °C to 900 °C on the yield of pyrolysis product, gas composition, micro-structure of char and the residual volatiles were examined in a 10 kg/h self-made experimental equipment for rapid pyrolysis of brown coal using Shengli brown coal as a raw material. Results show that char yield decreases and gas yield increases gradually with temperature. The tar yield increases firstly and then decreases, and reaches a maximum at 700 °C. The CO₂ in pyrolysis gas decreases slowly while H₂ and CO increases with temperature. Besides, with rising of temperature, the volatiles release continuously, which leads to a reduction of O-containing functional groups as well as the highly active small aromatic ring matters. Less residual volatiles and more fixed carbon are left in char when it is higher than 700 °C, which can meet the requirement of calcium carbide coke.

Key words: Shengli brown coal; pyrolysis; char; pyrolysis gas; tar

0 引 言

我国具有丰富的褐煤资源^[1-2]。褐煤具有水分大、灰分高、挥发分高、热稳定性差及易燃等特点,造成其开发利用、远距离运输存在较大的问题^[3-5],因此褐煤热解提质分级利用、就地转化是目前的主要利用方式^[6]。褐煤热解提质产品主要有煤焦油、热解气以及固体半焦,研究不同条件对各种提质产物

的影响特性对于后续加工利用具有重要意义。褐煤热解提质技术按物料在反应器内的运行状况来分类,主要有移动床热解技术、流化床热解技术以及气流床(下行床)热解技术^[7]。运行比较成熟稳定的是移动床热解技术,但能耗较大,效率较低,单台炉处理能力较低。如三江方炉、伍德炉、鲁奇三段炉等移动床热解技术只能处理块状物料,对原料粒径要求高,造成小颗粒粉料无法充分利用,资源利用率较

收稿日期:2017-02-27;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.006

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B02)

作者简介:许修强(1981—),男,山东郓城人,博士,从事中低阶煤提质及高效转化方面的研究工作。E-mail:xiuqiang125@126.com

引用格式:许修强,丁力,郭启海,等.胜利褐煤快速热解特性[J].洁净煤技术,2017,23(3):28-32.

Xu Xiuqiang, Ding Li, Guo Qihai, et al. Characteristics of rapid pyrolysis of Shengli brown coal[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 28-32.

低^[8]。邓靖等^[1]对呼伦贝尔褐煤进行了中低温快速热解试验研究,结果表明热解速率对热解过程中的裂解反应影响大,快速热解可以得到更多的煤气和焦油。陈勤根^[9]采用下行床快速热解装置对印尼褐煤进行研究,结果表明其热解焦油及热解气体产率较铂金干馏试验分别提高了1.49%和4.33%。因此快速热解技术具有热解效率高,处理量大,可以利用末煤等小粒度原料,焦油产量高等优点,越来越受到广大企业的青睐。但快速热解的固体产物半焦粒度较小,后续利用相对困难。神雾科技集团股份有限公司利用粉状碳质材料制备电石的新技术,为粉焦的下游利用提供了可行的利用途径。

胜利褐煤资源量较大,已探明储量159.32亿t,保有储量159.31亿t,属含油-富油煤,化学反应活

性较好,煤质总体上为中低灰、低硫、低磷、发热量中等的褐煤。胜利褐煤的低灰、低硫磷特征决定了其热解半焦基本适合电石生产新工艺对碳素原料的要求。因此对胜利褐煤的快速热解特性进行研究,通过研究胜利褐煤的快速热解特性,考察热解温度对热解产物品质及挥发分残留的影响,为胜利褐煤选择合适的热解提质工艺及热解半焦的下游利用提供参考依据。

1 试验

1.1 试验原料

选用胜利褐煤为试验用煤样,试验前在50℃干燥装置中烘干煤样,干燥后煤样的工业分析及元素分析见表1。

表1 胜利褐煤的工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Shengli brown coal

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	$S_{t,daf}$	O_{daf}
6.28	12.50	41.50	58.50	71.59	6.79	1.39	0.89	19.34

1.2 试验装置

试验采用自主设计的10 kg/h下行床热解提质试验装置(图1)。该热解提质装置由热解系统、油气冷却系统、控制系统等组成。其中,热解系统由螺旋进料机、热解反应器(高度2 500 mm,直径200 mm)、电加热炉组成;油气冷却系统由三级冷凝器和液体收集罐组成;热解气通过排水集气罐收集,气量通过湿式流量计测量,热解半焦在反应器下部的半焦收集密封罐中收集。

干燥后煤样经破碎、筛分至 ≤ 1 mm作为试验用原料。试验前先用高纯 N_2 吹扫热解系统以充分置换反应器内的空气,设定热解温度为400~900℃,待热解系统温度达到设定温度(如800℃)后开始试验,同时记录流量计初值。煤粉通过设置在反应器上端的螺旋进料机输送进热解反应器,煤粉在热解反应器自上而下运行,在下落过程中进行热解。热解产生的荒煤气经冷却系统冷凝,油/水混合物进入液体收集罐;煤气由冷却器排出,通过流量计计量。试验结束关闭加热设备,同时记录流量计数值。将液体收集罐中的油、水混合物分离后分别称重,待半焦温度低于40℃后从半焦收集罐中取出称重。

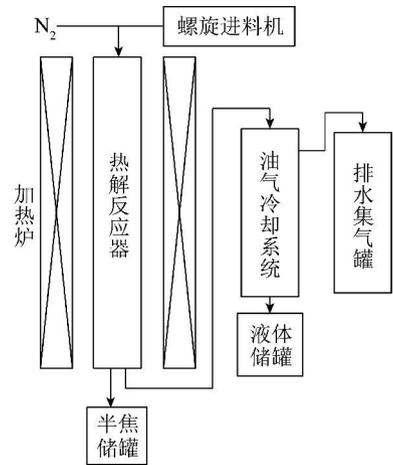


图1 热解试验装置

Fig. 1 Pyrolysis experimental equipment

1.3 半焦结构表征

半焦碳层骨架结构变化通过Raman光谱进行考察,褐煤半焦的Raman光谱采用193 LAS-NY532/50 Raman光谱仪在532 nm波长下进行测定。对800~1 800 cm^{-1} 的Raman光谱采用GRAMS/32 AI软件进行高斯拟合为G(1 700 cm^{-1})、G(1 590 cm^{-1})、Gr(1 540 cm^{-1})、V(1 465 cm^{-1})、Vr(1 380 cm^{-1})、D(1 300 cm^{-1})、Sl(1 230 cm^{-1})、S(1 185 cm^{-1})、Sr(1 060 cm^{-1})、R(960~800 cm^{-1})10个Raman光谱

峰。800℃热解半焦的 Raman 光谱拟合曲线如图 2 所示。具体测定方法及各峰的物理意义见文献 [10-11]。

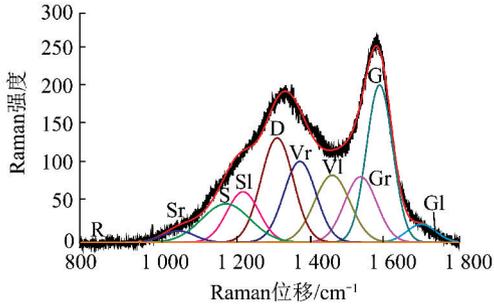


图2 典型半焦的 Raman 光谱拟合曲线

Fig. 2 Raman spectrum fitting curve of typical char

2 结果与讨论

2.1 热解温度对热解产物产率的影响

热解温度对热解产物产率的影响如图 3 所示。

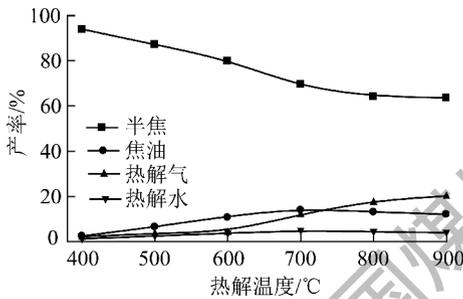


图3 热解温度对热解产物产率的影响

Fig. 3 Effects of pyrolysis temperature on the yield of pyrolysis products

由图 3 可知,热解温度对热解产物产率的影响较大,在试验温度范围内,随着热解温度的升高,半焦产率逐渐降低,由 400℃时的 94.0% 降至 900℃的 63.6%,700℃前半焦产率下降较快,700℃后半焦产率降低幅度相对较小,这是因为在达到热解温度时,粉煤的热解脱挥发分过程非常迅速,温度越高,挥发分脱除越快、越彻底,造成半焦产率越低。热解气体产率随着热解温度的升高逐渐增大,由 2.2% 升高至 20.2%,这是因为热解脱除挥发分以及焦油的二次裂解共同造成热解气产率不断增加。焦油产率随着热解温度的升高呈现先升高后降低的趋势,400℃时焦油产率非常低,700℃达到最大为 14.6%,900℃时降低为 12.1%,这是由于热解生成的焦油在较高温度下开始发生二次裂解的程度加剧,低于 700℃时焦油的生成速率大于裂解速率,而大于 700℃,焦油的生成速率小于二次裂解速率,导

致焦油产率先增加后减少。

2.2 热解温度对气体组成的影响

热解温度对热解气体组分分布的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着热解温度的升高,气体中 CO_2 含量迅速减少,在 600℃前降低幅度较大,大于 600℃降低幅度相对较小,这是因为温度较低时,褐煤中的羧基官能团主要分解成 CO_2 ,随着温度的升高,羧基官能团逐渐开始分解生成 CO ,造成 CO_2 含量逐渐降低;700~800℃,煤中的碳酸盐类矿物质开始受热分解释放一定量的 CO_2 ,故 CO_2 含量变化相对较慢;温度大于 800℃, CO_2 与碳发生气化反应生成 CO ,造成 CO_2 含量进一步降低。随着温度的升高 H_2 含量逐渐增加,但 600℃前 H_2 增加相对较快,600℃后增加幅度相对较小,这主要是由于煤中大分子网状结构在 600℃破坏较为剧烈,反应产生大量 H_2 ,600℃后 H_2 主要是由煤中烃类物质的环化、芳构化、有机质的缩合脱氢以及含碳有机质发生水煤气反应产生^[12]。 CO 随着热解温度的升高逐渐增加,主要是煤中的羧基分解和碳的气化反应产生。 CH_4 含量在 600℃前随着温度的升高而逐渐增加,大于 600℃,变化相对较小。整体来看, H_2 和 CO 含量相对较高,经提纯处理后可作为优良的化工原料气。

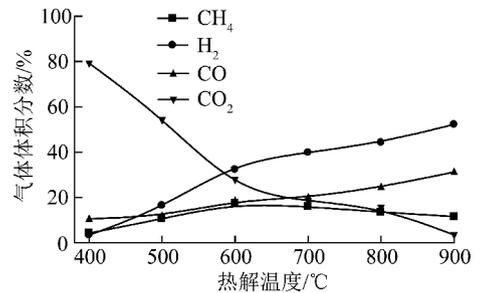


图4 热解温度对热解气体分布的影响

Fig. 4 Effects of pyrolysis temperature on the composition and distribution of pyrolysis gas

2.3 热解温度对半焦结构的影响

热解温度对半焦的 Raman 强度的影响如图 5 所示。半焦 Raman 强度可以反映半焦中含氧官能团的相对含量^[13-16]。半焦 Raman 强度越大,表明半焦中含氧官能团含量越多。由图 5 可知,半焦的 Raman 强度随着热解温度的升高而逐渐降低,热解温度 < 600℃降低幅度较大, > 600℃下降的幅度较小,说明热解温度对半焦含氧官能团的影响较大。对于快速热解提质过程,煤粉进入高温区域时(如 > 600℃),半焦的挥发分瞬间从固体内部释放逸

出,大部分含氧官能团在此过程中被脱除,热解温度 $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 半焦残留的官能团相对较少,故 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后半焦的含氧官能团变化较小。

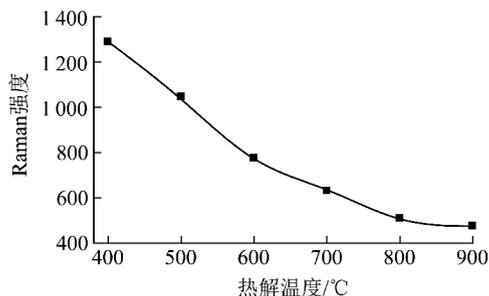


图5 热解温度对半焦中含氧官能团的影响

Fig. 5 Effect of pyrolysis temperature on the O-containing functional groups in char

与高度有序化的石墨结构相比,褐煤快速热解半焦具有高度无序的无定型结构^[10],褐煤经过快速热解提质处理后其碳骨架结构发生较大变化。这些微观结构的变化可以用 Raman 光谱进行表征,通常用 D 峰的峰面积 I_D 来表示半焦中不小于 6 个缩合芳环的大环体系,Gr、Vl、Vr 三个峰的峰面积之和 $I_{Gr+Vl+Vr}$ 表示半焦中典型的无定型结构,特别是含 3~5 个缩合芳环的小环体系^[13-16]。所以半焦中小环(3~5 个芳环)和大环体系(≥ 6 个芳环)的相对比例可以用 $I_{Gr+Vl+Vr}/I_D$ 表示,比值越大表明半焦中小环物质/无定型碳结构越多。

褐煤热解提质半焦的 $I_{Gr+Vl+Vr}/I_D$ 随热解温度的变化如图 6 所示。

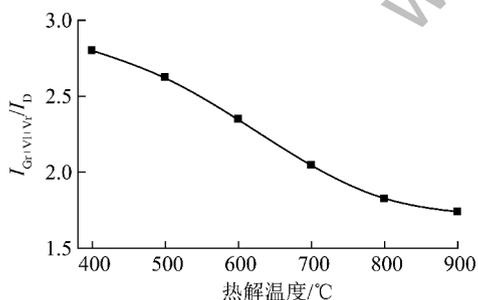


图6 热解温度对半焦中芳环体系的影响

Fig. 6 Effects of pyrolysis temperature on aromatic ring systems in char

与图 5 中总的 Raman 强度随热解温度的升高逐渐降低相似,半焦的 $I_{Gr+Vl+Vr}/I_D$ 随着热解温度的升高也逐渐降低。一方面是由于褐煤热解脱除挥发分的影响所致,温度越高挥发分释放越剧烈,半焦中小环类/无定型结构越少;另一方面褐煤在快速热解

反应过程中,半焦结构中的芳香稠环体系随热解温度升高其缩合程度加剧,导致大的芳环体系不断增加。这两方面因素的影响导致半焦中 $I_{Gr+Vl+Vr}/I_D$ 随着热解温度的升高不断降低,即半焦中小的缩合芳环减少,反应活性差。

2.4 热解温度对半焦工业分析的影响

热解温度对半焦炭分、挥发分及固定碳的影响如图 7 所示。由图 7 可知,随着热解温度的升高,半焦中水分升高,挥发分逐渐降低,热解温度 $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$,半焦的挥发分较低,固定碳含量较高,基本可以作为电石用焦。

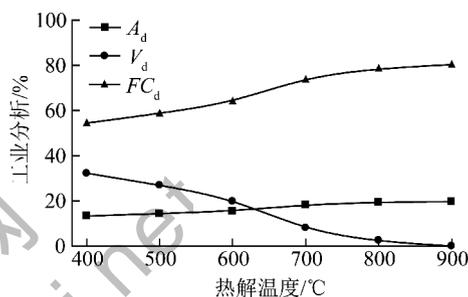


图7 热解温度对半焦炭分、挥发分及固定碳的影响

Fig. 7 Effects of pyrolysis temperature on the ash, volatile and fixed carbon of char

3 结 论

1) 热解温度对胜利褐煤快速热解影响较大,温度为 $400\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着热解温度的升高,半焦产率逐渐降低,气体产率逐渐升高,焦油的产率先升高后降低, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时焦油产率最大。

2) 热解气体中的 CO_2 随着热解温度的升高而逐渐减少, H_2 和 CO 含量随着热解温度的升高而增加,经提纯处理后可作为优良的化工原料气。

3) 随着热解温度的升高,挥发分不断释放导致半焦中含氧官能团以及高活性的小的缩合芳环逐渐减少,半焦活性降低。

4) 热解温度达到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,半焦中残留的挥发分较低,固定碳较高,基本满足电石用焦的要求。

参考文献 (References):

- [1] 邓靖,李晓红,喻长连,等. 呼伦贝尔褐煤中低温快速热解实验研究[J]. 武汉大学学报(工学版),2012,45(6):729-734.
Deng Jing, Li Xiaohong, Yu Changlian, et al. Experimental study of fast pyrolysis of Hulunbeier lignite at low temperature [J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2012, 45(6): 729-734.
- [2] 许修强,王永刚,张书,等. 褐煤原位气化半焦的反应性及微观结构的演化行为[J]. 燃料化学学报,2015,43(3):273-280.

- Xu Xiuqiang, Wang Yonggang, Zhang Shu, et al. Evolution behavior of reactivity and microstructure of lignite char during in-situ gasification with steam[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(3):273-280.
- [3] 米建新. 胜利褐煤水蒸气气化及焦炭反应性研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2013.
- [4] 杨亚利, 王志超, 杨忠灿, 等. 褐煤等温干燥过程及动力学研究[J]. *洁净煤技术*, 2017, 23(1):19-23.
- Yang Yali, Wang Zhichao, Yang Zhongcan, et al. Study on isothermal drying process and kinetics of lignite[J]. *Clean Coal Technology*, 2017, 23(1):19-23.
- [5] 王芳杰. 胜利褐煤温和气化焦油催化重整研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2014.
- [6] 范涛. 褐煤固体热载体快速热解试验研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2008.
- [7] 刘思明. 低阶煤热解提质技术发展现状及趋势研究[J]. *化学工业*, 2013, 31(1):7-22.
- Liu Siming. Study on development and trends of low rank coal pyrolysis extraction technology[J]. *Chemical Industry*, 2013, 31(1):7-22.
- [8] 耿层层, 陈水渺, 张宏伟, 等. 印尼褐煤快速热解试验研究[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(3):45-48.
- Geng Cengceng, Chen Shuimiao, Zhang Hongwei, et al. Flash pyrolysis of Indonesian lignite[J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(3):45-48.
- [9] 陈勤根. 低阶煤无热载体快速热解炉工艺试验研究[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(3):20-25.
- Chen Qingen. Fast pyrolysis technology of low rank coal without heat carrier[J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(3):20-25.
- [10] 许修强, 王永刚, 陈国鹏, 等. 水蒸气对褐煤原位气化半焦反应性能及微观结构的影响[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(5):546-553.
- Xu Xiuqiang, Wang Yonggang, Chen Guopeng, et al. Effects of steam on the reactivity and microstructure of char from in-situ gasification of brown coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(5):546-553.
- [11] Xu Xiuqiang, Wang Yonggang, Chen Zongding, et al. Variations in char structure and reactivity due to the pyrolysis and in-situ gasification using Shengli brown coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 115:233-241.
- [12] 冯林永, 雷霆, 张家敏, 等. 褐煤干馏试验研究[J]. *云南冶金*, 2007, 36(6):29-32.
- Feng Linyong, Lei Ting, Zhang Jiamin, et al. Study on lignite carbonization[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2007, 36(6):29-32.
- [13] Tay H L, Kajitani S, Wang S, et al. A preliminary Raman spectroscopic perspective for the roles of catalysts during char gasification[J]. *Fuel*, 2014, 121(4):165-172.
- [14] Li T T, Zhang L, Dong L, et al. Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of Collie sub-bituminous coal[J]. *Fuel*, 2014, 117:1190-1195.
- [15] Song Y, Wang Y, Hu X, et al. Effects of volatile-char interactions on in situ destruction of nascent tar during the pyrolysis and gasification of biomass. Part I: Roles of nascent char[J]. *Fuel*, 2014, 122:60-66.
- [16] Tay H L, Kajitani S, Zhang S, et al. Inhibiting and other effects of hydrogen during gasification: Further insights from FT-Raman spectroscopy[J]. *Fuel*, 2014, 116:1-6.

www.chinacoking.com