

神东煤与煤液化残渣共热解研究

高 鹏,孙任晖,刘爱国,卢海云,陈爱国

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘 要:为实现煤液化残渣的资源化利用,采用神东煤与液化残渣进行共热解试验,研究了神东煤粒度、残渣粒度、残渣比例对热解产物分布及热解半焦强度的影响,建立了热解半焦强度测试方法。结果表明,共热解后焦油干基收率随着液化残渣加入量的增多而增大,液化残渣的加入对焦油的生成有正协同作用。<1 mm 液化残渣添加量由 10% 增加到 30%,3~6 mm 神东煤共热解半焦转鼓强度增大 29.3%,易碎性 F 值降低 22.8%;同样条件下,液化残渣添加量对 3~6 mm 神东煤共热解半焦转鼓强度的影响更大,<1 mm 的液化残渣添加量对神东煤共热解半焦易碎性 F 值影响更大,<3 mm 神东煤和<1 mm 的液化残渣共热解半焦转鼓强度小,易碎性 F 值高,因此热解过程原料煤应当设置粒度下限。

关键词:液化残渣;共热解;焦油收率;半焦强度

中图分类号:TQ536.1

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)04-0121-05

Co-pyrolysis of Shendong coal and direct coal liquefaction residue

GAO Peng,SUN Renhui,LIU Aiguo,LU Haiyun,CHEN Aiguo

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy,Beijing 102209,China)

Abstract: In order to make full use of direct coal liquefaction residue (DCLR), the co-pyrolysis experiments of Shendong coal and direct coal liquefaction residue were done. The influence of particle size of Shendong coal and DCLR, DCLR proportion on product distribution and semi-coke strength were investigated. A testing method for semi-coke strength was established. The results indicated that the dry basis of tar increased with the increase of DCLR proportion. The DCLR had synergistic effect on tar generation. When the dosage of DCLR below 1 mm increased from 10% to 30% and the particle size of Shendong coal ranged from 3 mm to 6 mm, the tumbler strength of co-pyrolysis semi-coke increased by 29.3%, the friability decreased by 22.8%. When the particle size of Shendong ranged from 3 mm to 6 mm, the addition of -1 mm liquefaction residue had greater effect on tumbler strength and friability of semi-coke. When the particle size of Shendong coal was below 3 mm and direct coal liquefaction residue was below 1 mm, the tumbler strength was reduced and the friability was enhanced.

Key words: direct coal liquefaction residue; co-pyrolysis; tar yield; semi-coke strength

0 引 言

低阶煤热解分级利用和煤直接液化是实现煤炭清洁化的重要途径,低阶煤水分和挥发分较高,通过热解可以提高发热量和能量密度,同时获得液体产品。煤直接液化是煤通过加氢和加氢裂解反应脱除绝大部分杂原子,转化成外观类似石油的煤液体,同

时煤中矿物质、残留催化剂、未反应煤、沥青质、少量重油等作为液化残渣从减压蒸馏塔塔底排出^[1-2]。神华集团鄂尔多斯煤直接液化厂年产 100 万 t 油品示范工程在 2011 年开始盈利,但近期由于国际油价长期偏低,该厂盈利出现困难。该厂每年副产 30 万 t 液化残渣^[3-4],液化残渣的高效利用,能够提高煤直接液化的整体效益^[5-6],尤其在油价处于

收稿日期:2016-02-05;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.025

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2011AA05A202)

作者简介:高 鹏(1986—),男,山东宁津人,工程师,硕士,从事煤炭清洁利用方面的工作。E-mail:gaopeng@nicenergy.com

引用格式:高 鹏,孙任晖,刘爱国,等.神东煤与煤液化残渣共热解研究[J].洁净煤技术,2016,22(4):121-125.

GAO Peng,SUN Renhui,LIU Aiguo,et al. Co-pyrolysis of Shendong coal and direct coal liquefaction residue[J]. Clean Coal Technology,2016,22(4):121-125.

低谷时期,如何充分利用液化残渣成为研究热点。液化残渣与低阶煤混合热解提质是液化残渣利用的一个重要研究方向^[7-9]。常松等^[10]进行了褐煤与残渣的共热解试验研究,考察了不同的褐煤/残渣配比及不同热解温度对热解煤气组成的影响,结果表明在一定配比和一定热解温度下,残渣对H₂的产出有负协同作用。刘文郁^[11]进行了直接液化残渣与煤共热解的研究,认为直接液化残渣的四氢呋喃(THF)可溶物有供氢作用,残渣既是氢提供者,又是氢传递者。低阶煤在热解加工过程中极易碎裂,半焦强度小,而液化残渣有明显的软化点,具有极强的黏结性,目前对于两者共热解后的半焦粒度、半焦强度的变化研究较少。笔者利用格金指数测定方法,采用多功能干馏热解设备研究神东煤和液化残渣的共热解情况,研究了神东

煤粒度、残渣粒度、残渣比例对热解产物分布及热解半焦强度的影响,探索建立了热解半焦强度测试方法,研究结果可为神东煤和液化残渣共热解的工业示范装置提供基础数据。

1 试 验

1.1 试验原料

试验原料采用神东补连塔矿区的神东煤(SDC)、鄂尔多斯某煤直接液化厂的液化残渣(DCLR),神东煤和液化残渣的性质分析见表1。由表1可知,神东煤变质程度较低,挥发分较高,属于长焰煤。神东煤还具备低灰、低硫、高热值等特点,格金产油率较高,为9.05%,适合作热解煤。液化残渣水分极低,灰分高,硫含量高,主要来源于煤中无机物和加入的催化剂。

表1 原料性质分析
Table 1 Properties analysis of raw materials

样品	工业分析/%				元素分析/%					$Q_{gr,ad}/$ (MJ·kg ⁻¹)	格金产率/%		
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(S_{t,ad})$		半焦	焦油	水分
SDC	3.81	9.03	32.07	55.09	70.29	4.46	0.90	11.12	0.39	28.20	71.72	9.05	11.00
DCLR	0.05	16.93	35.08	47.94	75.83	4.47	0.80	1.59	2.10	31.28	80.10	11.80	1.20

1.2 试验装置

热解设备采用多功能干馏设备,设备有2套升温程序,其中一套为标准格金干馏试验的升温程序,将热解炉加热至300℃后恒温,将装有20g煤样的热解管插入炉内,之后以5℃/min升温速度将热解炉加热至600℃,并在此温度下保持15min后停止加热。煤样热解产生的焦油、水和气体经热解管支管进入锥形瓶,焦油和水在锥形瓶中冷凝,气体由导气管排出,采用格金试验的水分测试仪测定液体产物中水含量,采用黏结指数试验的转鼓测试半焦强度。

1.3 试验步骤

① 按照GB 474—2008《煤样的制备方法》制备3~6mm、<3mm的神东煤以及1~3mm、<1mm的液化残渣;② 按照试验设计在热解设备上不同粒度神东煤、不同粒度和比例液化残渣混合共热解,热解终温600℃;③ 利用水分测试仪测定热解液体产物中的水分,称量固体产物,计算焦油收率。

1.4 半焦强度表征方法

1.4.1 半焦强度表征方法初步建立

半焦强度的表征方法尚未有统一的标准,一般采用显微强度、结构强度等表征,但这2种表征方法都是将样品破碎至一定粒度,然后再进行转鼓试验^[12-13],都是从微观角度考察半焦的强度,而对半焦循环使用的宏观强度研究较少。

煤与液化残渣的共热解过程与黏结指数的测定过程比较相似。共热解过程中液化残渣有很强的黏结性,可以起到黏结指数测定中标煤的作用,因此借鉴了黏结指数的测定方法表征共热解生成半焦的强度。

取3~6mm神东煤与10%的<1mm液化残渣在600℃共热解生成的半焦进行了强度测试,共热解半焦粒度组成见表2。

将>6mm半焦筛分后取出,在转鼓中进行转鼓测试,逐渐增加转数,称量记录产品粒度组成,然后将全部样品放入转鼓进行下一轮转鼓试验。不同转数下>6mm共热解半焦含量如图1所示。

表 2 神东煤与液化残渣共热解半焦粒度组成
Table 2 Particle size distribution of Shendong coal and copyrolysis semi-coke

半焦粒度/mm	>6	6~3	3~1	<1
质量分数/%	38.43	53.46	6.82	1.29

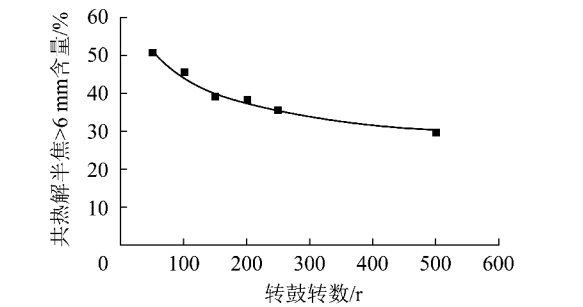


图 1 不同转数下>6 mm 共热解半焦含量
Fig. 1 The ratio of copyrolysis semi-coke above 6 mm in different revolutions

由图 1 可知,随着转鼓转数的增加,共热解半焦中>6 mm 含量逐渐下降。由 0 增至 50 r,>6 mm 含量下降了 47.7%,由 50 r 增至 250 r,>6 mm 含量下降了 17.6%,降幅明显下降;由 250 r 增至 500 r,>6 mm 半焦收率只下降了 5.5%,降幅趋于平缓。说明半焦经过转鼓 250 r 后,其中易碎部分多数已经碎裂,剩余半焦有较强的抗碎能力,因此认为共热解半焦中经过转鼓 250 r 后大于原料最大粒度的含量(称为转鼓强度)可作为衡量半焦强度的一项指标,而转鼓转数 250 r 能够作为区分转鼓强度的最佳转数。

根据 MT/T 1012—2006《煤的转鼓试验方法》,计算了不同条件下生成的共热解半焦的易碎性 F ,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着转鼓转数的增大,易碎性 F 呈增加趋势,由 50 r 增至 150 r, F 增幅比较明显,达到 7.2%,结合图 1,发现在此阶段共热解半焦中>6 mm 含量下降明显,因此此阶段易碎性 F 的增加主要是较大粒度的碎裂,150 r 增至 200 r,易碎性 F 变化趋势渐缓,250 r 增至 500 r,易碎性 F 的增幅只有 3.8%,主要是由于较大颗粒已经难于碎裂成较小颗粒,易碎性 F 值增加的主要贡献来源于小颗粒的继续碎裂或磨碎,所以增幅缓慢。因此认为 200~250 r 可作为区分易碎性 F 的转鼓转数,结合之前提及的转鼓强度,最终认为 250 r 能够作为区分半焦强度的最佳转鼓转数。本文均使用 250 r 作为区分共热解半焦强度的测试转速,考

核的指标为转鼓强度和易碎性 F 值。

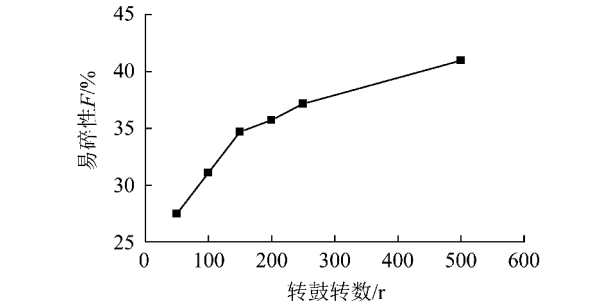


图 2 不同转数下共热解半焦的易碎性 F
Fig. 2 Friability of copyrolysis semi-coke in different revolutions

1.4.2 半焦强度表征方法的精密性

为了测试该方法的精密性,使用另一试验的共热解半焦进行了 3 组验证,热解原料为 3~6 mm 神东煤和 20% 的<1 mm 液化残渣,热解温度为 600 ℃,试验结果见表 3。该方法的精密性指标为 3 组及以上试验结果的极差不超过 3%。由表 3 可知,3 组试验结果转鼓强度极差为 1.18%,标准偏差为 0.59%;易碎性 F 极差为 1.37%,标准偏差为 0.62%,说明该方法的重复性较好。

表 3 神东煤与液化残渣共热解半焦半焦强度与易碎性 F
Table 3 Tumbler strength and friability of copyrolysis semi-coke

项目	转鼓强度/%	易碎性 F /%
试验 1	30.13	23.85
试验 2	29.63	24.07
试验 3	28.95	25.02
极差	1.18	1.37
标准偏差	0.59	0.62

2 结果与讨论

2.1 共热解焦油干基收率

神东煤与液化残渣共热解焦油干基收率如图 3 所示。由图 3 可知,对于各粒度级的原料煤,热解后焦油干基收率都随着加入液化残渣比例的增大而增大。加入液化残渣后,神东煤和液化残渣共热解的焦油干基收率都在 8% 以上。同时发现神东煤与液化残渣共热解的焦油干基产率高于煤、液化残渣单独热解焦油收率理论计算值(焦油收率理论计算值为神东煤和液化残渣单独热解焦油收率的加权和),共热解对于焦油收率有一定的协同作用,尤其是对于 3~6 mm 神东煤和液化残渣的共热解焦油

收率更加明显。加入同比比例的液化残渣,3~6 mm 神东煤的共热解焦油干基收率较<3 mm 神东煤要大,可能是由于<3 mm 的神东煤和液化残渣的混合更加均匀,升温过程中,液化残渣逐渐软化熔融,熔融后包裹在神东煤颗粒的表面,从而使得表面到神东煤颗粒内部的温度梯度增大,颗粒内部的温度需要较长时间才能与表面平衡,而且包裹之后,神东煤的挥发分也需要较大阻力才能析出至表面,这意味着残渣加入量的增加导致煤的挥发分析出阻力增大。这与李晓红等^[14]的研究结果相似,认为低阶煤和液化残渣共同热解的过程存在相互作用,液化残渣为热解过程供氢,但液化残渣在共热解的过程中对传质有一定的阻碍作用。

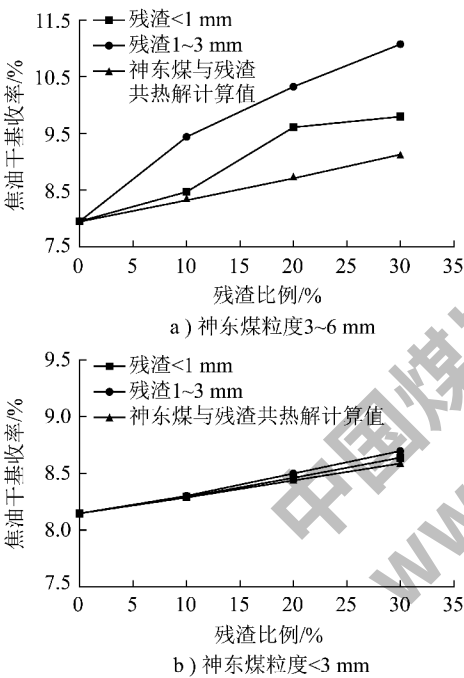


图3 神东煤与液化残渣共热解焦油干基收率
Fig. 3 Tar yeild of copyrolysis of Shendong coal and coal liquefaction residue

2.2 共热解半焦的半焦强度

2.2.1 转鼓强度

共热解试验完成后,将共热解获得的半焦进行粒度筛分,对半焦中大于进煤最大粒度的部分使用转鼓进行250 r测试。不同热解条件下共热解半焦的转鼓强度如图4所示。由图4可知,对于不同粒度的神东煤和液化残渣的共热解半焦的转鼓强度随着液化残渣比例的增大而增加。3~6 mm 神东煤和液化残渣共热解后的半焦转鼓强度高于<3 mm 神东煤共热解半焦转鼓强度;随着液化残渣量的增大,

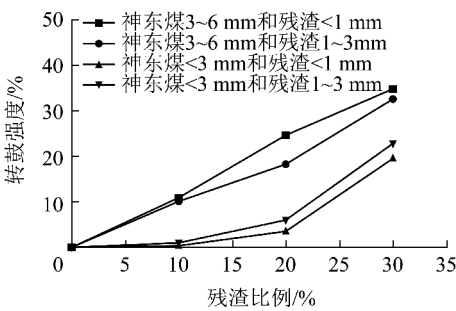


图4 不同热解条件下共热解半焦转鼓强度
Fig. 4 Tumbler strength of copyrolysis semi-coke in different conditions

3~6 mm 神东煤共热解半焦转鼓强度由<1 mm 液化残渣添加量10%的13.3%上升到添加量30%的42.6%,增加29.3%;同样条件<3 mm 神东煤共热解半焦转鼓强度由0.44%增加到23.90%,增加23.46%,表明液化残渣对粒度较大的神东煤共热解半焦转鼓强度的影响更大。

2.2.2 易碎性F

热解试验完成后,将热解获得的半焦进行粒度筛分,对半焦中大于原煤最大粒度的部分使用转鼓进行250 r测试,测试完成后再次进行粒度筛分,按照煤的破碎试验方法进行数据统计,计算易碎性F值。不同热解条件下的半焦易碎性F值如图5所示。

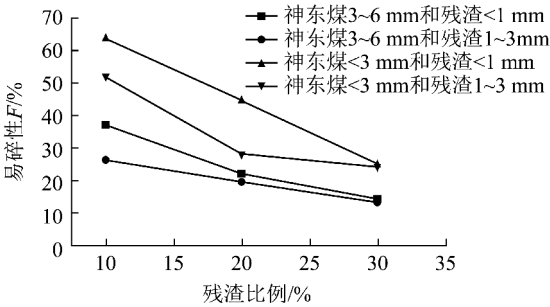


图5 不同热解条件下共热解半焦易碎性F
Fig. 5 Friability of copyrolysis semi-coke in different conditions

由图5可知,3~6 mm 神东煤与液化残渣共热解产生半焦的易碎性F值低于<3 mm 神东煤共热解产生的半焦,结合图4,3~6 mm 神东煤与液化残渣共热解产生的半焦转鼓强度也大,表明在热解过程中,如果涉及机械破碎,且需要除尘,就应当设定原料煤粒度下限。对于不同粒度的神东煤和液化残渣的共热解半焦,随着液化残渣比例的增加,共热解半焦的易碎性F逐渐降低,表明半焦强度逐渐增强;随着<1 mm 液化残渣比例的增加,<3 mm 神东

煤共热解半焦的易碎性 F 值由添加量 10% 时的 63.9% 减小至添加量 30% 时的 25.1%, 降低 38.8%; 同样条件 3~6 mm 神东煤易碎性 F 值降低 22.8%; 而对于 1~3 mm 液化残渣, 两者分别降低 27.8%、13.0%。表明液化残渣对不同粒度神东煤都有增强共热解半焦强度的效果, 而且粒度更小的液化残渣对共热解半焦易碎性 F 值影响更大。

3 结 论

1) 建立了半焦强度的表征方法, 方法重复性较好, 精密度指标为 3 组及以上试验结果的极差不超过 3%。

2) 随着残渣加入量的增加, 不同粒度的神东煤共热解后焦油收率增大, 焦油干基收率都在 8% 以上, 液化残渣的加入对焦油的生成有协同作用, 神东煤和残渣的粒度太细, 协同作用减弱。

3) 随着液化残渣加入比例的增大, 不同粒度神东煤共热解半焦转鼓强度增大, <1 mm 液化残渣添加量由 10% 上升到 30%, 3~6 mm 神东煤共热解半焦转鼓强度由 13.3% 增至 42.6%, 增加 29.3%; <3 mm 神东煤共热解半焦转鼓强度由 0.44% 增至 23.9%, 增加 23.46%, 表明液化残渣对粒度较大的神东煤共热解半焦转鼓强度的影响更大。

4) 随着液化残渣加入比例的增大, 不同粒度神东煤共热解半焦易碎性 F 值降低; 对于 3~6 mm 神东煤, 液化残渣添加量由 10% 上升到 30%, <1 mm 液化残渣与神东煤共热解半焦易碎性 F 值降低 22.8%, 1~3 mm 液化残渣与神东煤共热解半焦易碎性 F 值降低了 13.0%, 表明粒度更小的液化残渣对共热解半焦易碎性 F 值影响更大。

5) 小粒度神东煤与液化残渣共热解产生的半焦转鼓强度小, 易碎性 F 值高, 所以热解过程原料煤应当设定粒度下限。

参考文献 (References):

[1] 高晋生, 张德祥. 煤液化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 301-304.

[2] 李德飞, 吴辉军, 顾 菁. 煤液化残渣利用的研究进展 [J]. 广东化工, 2012(6): 137-138.

Li Defei, Wu Huijun, Gu Jing. Research progress in applications of coal liquefaction residues [J]. Guangdong Chemical Industry, 2012(6): 137-138.

[3] 黄 雍, 黄 胜, 吴诗勇, 等. 煤液化残渣的理化性质及低温热解行为研究 [J]. 煤炭转化, 2015, 38(4): 43-47.

Huang Yong, Huang Sheng, Wu Shiyong, et al. Physic-chemical properties and low temperature pyrolysis behaviors of coal direct liquefaction residues [J]. Coal Conversion, 2015, 38(4): 43-47.

[4] 孙任晖, 高 鹏, 芦海云, 等. 神东煤与煤液化残渣混合样及共热解半焦黏结性研究 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(11): 129-132.

Sun Renhui, Gao Peng, Lu Haiyun, et al. Caking property of Shendong coal and direct coal liquefaction residue mixture and its pyrolysis semi-coke [J]. Coal Engineering, 2015, 47(11): 129-132.

[5] 林长平. 中国煤制石油化工产业发展前景分析 [J]. 中国石油和化工, 2010(4): 22-28.

[6] 许 邦, 初 茉, 张慧慧, 等. 煤直接液化残渣热解研究现状 [J]. 洁净煤技术, 2013, 19(4): 81-84.

Xu Bang, Chu Mo, Zhang Huihui, et al. Research status of direct coal liquefaction residues pyrolysis [J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(4): 81-84.

[7] Li Xiaohong, Xue Yanli, Feng Jie, et al. Co-pyrolysis of lignite and Shendong coal direct liquefaction residue [J]. Fuel, 2015, 144: 342-348.

[8] Xu Long, Tang Mingchen, Duan Lin'e, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of residue from China Shenhua industrial direct coal liquefaction plant [J]. Thermochimica Acta, 2014, 589: 1-10.

[9] 煤炭科学研究总院北京煤化工分院. 神华集团公司煤炭液化残渣干馏实验报告 [R]. 北京: 北京煤化工分院, 2003.

[10] 常 松, 初 茉, 孙任晖, 等. 褐煤与液化残渣共热解对煤气组成的影响研究 [J]. 煤炭工程, 2014, 46(9): 116-119.

Chang Song, Chu Mo, Sun Renhui, et al. Study on influence of lignite and liquefaction residue co-pyrolysis to gas composition [J]. Coal Engineering, 2014, 46(9): 116-119.

[11] 刘文郁. 煤直接液化残渣热解特性研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2005: 13-45.

[12] 崔 平, 钱湛芬, 杨俊和. 焦炭显微强度、结构强度实验条件研究 [J]. 钢铁研究, 1999(4): 3-6.

Cui Ping, Qian Zhanfen, Yang Junhe. Study on testing condition for microscopical strength and structural strength of coke [J]. Research on Iron & Steel, 1999(4): 3-6.

[13] 白金锋, 徐 君, 张 臻, 等. 内热式滚动床对神木长焰煤热解提油性能的研究 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(1): 114-117.

Bai Jinfeng, Xu Jun, Zhang Zhen, et al. Effect of pyrolysis conditions on Shenmu long flame coal for tar by inner-heated rotary bed [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(1): 114-117.

[14] 李晓红, 马江山, 薛艳利, 等. 褐煤与煤直接液化残渣共热解产物半焦性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(11): 1281-1286.

Li Xiaohong, Ma Jiangshan, Xue Yanli, et al. Properties of semi-coke from co-pyrolysis of lignite and direct liquefaction residue of Shendong coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(11): 1281-1286.