

水热处理对褐煤提质及其热解产物分布的影响

刘 鹏¹, 王岚岚², 张德祥¹, 鲁锡兰¹, 潘铁英²

(1. 华东理工大学 煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 华东理工大学 分析测试中心, 上海 200237)

摘要: 为了提高褐煤利用效率, 强化水处理技术对褐煤提质的影响, 采用高压反应釜对褐煤进行水热处理, 考察了水热处理条件对煤低温热解产物分布的影响。结果表明, 处理后煤样的碳、氢含量增加, 氧含量降低, 水热处理对煤样有脱氧提质作用。处理温度为 260 °C 时, 热解焦油产率相对提高 19%, 热解水产率降低了 20%。通过固体核磁共振(NMR)分析可知, 水热处理温度在 180~260 °C 条件下, 煤中分子有机结构中的弱化学键有一定断裂, 含氧官能团逐步减少, 热解水产率降低; 芳香碳含量基本不变, 芳香侧链增加, 热解时容易断裂形成焦油, 达到提高煤焦油产率之目的。但水热处理温度过高时, 其热解焦油产率下降。

关键词: 褐煤; 脱氧提质; 低温热解; 焦油; 固体核磁

中图分类号: TD849

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)01-0045-05

Effects of hydrothermal treatment on lignite upgrading and distribution of pyrolysis products

LIU Peng¹, WANG Lanlan², ZHANG Dexiang¹, LU Xilan¹, PAN Tieying²

(1. Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Analysis and Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to improve lignite upgrading efficiency and optimize hydrothermal treatment, the hydrothermal treatment test were carried out in autoclave. The influence of hydrothermal treatment conditions on pyrolysis coal tar yield were investigated. After treatment, the C and H contents increased, the O content decreased, so the hydrothermal treatment had deoxygenation and upgrading effects. The coal tar yield was raised by 19% and the pyrolysis water yield was decreased by 20% at 260 °C. Through the solid state NMR analysis, when the treated temperature ranged from 180 °C to 260 °C, the weak bonds in coal molecule were broken and the oxygen functional groups decreased gradually. The side chain of aromatic rings increased while the overall aromatic carbon remained unchanged. So the coal tar yield was increased, the pyrolysis water yield was decreased and the semicoke yield was almost the same during coal pyrolysis. However, when the treated temperature was too high, the coal tar yield began to decrease.

Key words: lignite; deoxygenation and upgrading; low temperature pyrolysis; coal tar; solid state NMR

0 引 言

据 BP 世界能源统计(2014)数据^[1], 截至 2013 年底, 我国次烟煤和褐煤探明储量约占总储量的 46%。褐煤的煤化程度较低, 与高阶煤相比, 褐煤水分高, 灰分高, 发热量较低, 热稳定性较差, 毛细孔发

达, 易自燃^[2-4], 需要对褐煤进行提质改性。褐煤提质利用的方式主要有干燥脱水、气化及低温热解多联产。目前褐煤干燥脱水技术发展比较成熟, 分为蒸发式干燥技术^[5-9]和非蒸发式干燥技术^[10-12], 非蒸发式干燥技术不仅可以去除煤中的水分, 并使褐煤孔隙率减小, 亲水性含氧官能团脱除, 可以解决水

收稿日期: 2014-09-23; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.011

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2011CB201304)

作者简介: 刘 鹏(1989—), 男, 安徽池州人, 博士研究生, 从事煤低温热解及煤焦油的研究。E-mail: pengjuehui@126.com。通讯作者: 张德祥, 教授, 博士生导师, 从事清洁能源与洁净煤技术的研究。E-mail: zdx@ecust.edu.cn

引用格式: 刘 鹏, 王岚岚, 张德祥, 等. 水热处理对褐煤提质及其热解产物分布的影响[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(1): 45-49.

LIU Peng, WANG Lanlan, ZHANG Dexiang, et al. Effects of hydrothermal treatment on lignite upgrading and distribution of pyrolysis products[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 45-49.

分回吸性问题,得到的褐煤达到真正意义上的提质。水热处理是一种有效的非蒸发式褐煤干燥提质技术,水热处理的优越性体现在对煤液化性能^[13],水煤浆的成浆性^[14]和对煤的气化特性^[15]上,适当的水热处理有助于提高煤的利用率。单纯的褐煤脱水提质技术对褐煤利用价值不大,如果应用于原料预处理过程中,与褐煤低温热解多联产相结合,具有一定的经济价值和战略意义。目前,研究者们利用热重^[16]、红外光谱仪^[17]对水热处理前后的煤样进行了分析,只能宏观定性地分析煤样中的各结构的变化,鲜有人从微观定量的角度分析。笔者通过核磁共振技术,采用¹³C CP/MAS/TOSS方法,从微观的角度半定量分析了水热处理前后煤的分子结构中碳分布情况,合理地解释了煤样经过水热处理后,其基本结构及热解产物分布的变化,为优化褐煤提质技术和褐煤热解系统性集成工艺的完善提供理论数据。

1 试验部分

1.1 原煤

内蒙古褐煤,灰分为14.41%(干燥基,d),固定碳为53.52%(干燥无灰基,daf),碳元素含量为72.99%(daf),氢元素含量为4.65%(daf),氧元素含量为19.80%(daf)。

1.2 试验装置

FYLO.5型高压釜,管式热解炉(定制)。

1.3 试验方法

1.3.1 煤样的水热预处理

将空气干燥基煤样与去离子水以质量比5:3(80g煤+48mL去离子水)装入反应釜内,模拟原煤状态,升温速度为4℃/min。加热到预定的反应终温(180~300℃),并恒温30min,搅拌速度保持在200r/min。

1.3.2 煤样的热解

将煤样装入石英干馏管中置于低温干馏炉内,利用100mL的锥形瓶置于冰水混合物中冷却并收集焦油和水,以5℃/min加热到600℃,并保温15min,取出空冷至室温。试验采用甲苯冲洗黏附在石英管、接收管和锥形瓶中的液相产物,测定所得焦油、热解水和半焦产率,通过差减法计算出热解气产率。

1.3.3 煤样的分析表征

处理前后煤样的碳分布采用Bruker Avance II

500型核磁共振波谱仪进行测定,采用¹³C-CP/MAS/TOSS方法^[18]对¹³C NMR谱图进行分段积分,不同类型碳的具体划分方法见表1。煤样工业分析采用GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》进行。元素分析由Elementar Vario Micro Cube元素分析仪分析得到。

表1 核磁共振谱的区间归属

字母代号	¹³ C-NMR 位移 δ_c	主要归属
A ₀	200~164	酮,羧酸,酯,酮
A ₁	164~130	Ar—OH, Ar—OR, 芳香取代碳, 芳香桥碳
A ₂	130~107	芳香非取代碳
S ₁	107~53	连有1个或2个氧原子的脂肪碳
S ₂	53~0	—CH ₃ , —CH ₂ , 环烷烃结构

2 结果与讨论

2.1 不同水热处理条件对褐煤基本性质的影响

不同水热处理条件下褐煤的回收率如图1所示。从图1可知,随反应温度的不断升高,煤样的收率越来越低,然而在260℃之前,煤样的收率在88%以上,当处理温度达到300℃时,煤收率低于85%。不同处理条件下煤的基本分析见表2。

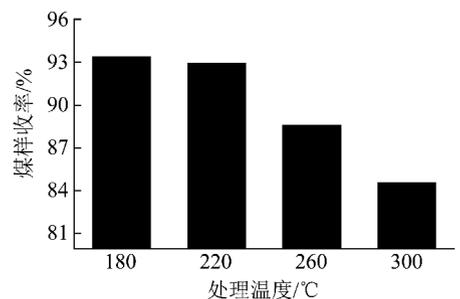


图1 煤样在不同处理条件下的收率

随水热处理的温度升高,处理后煤样的固定碳升高,碳、氢含量升高,氧含量降低。水热处理过程中,处理温度在220℃之前,其基本组成没有太大变化,碳、氢含量略有提高,氧含量降低(从原煤的19.80%降至220℃处理后的18.15%)。煤中范德华力作用在水热处理过程中(220℃之前)有所破坏,并伴随着脱氧脱水反应。

当处理温度达到220~260℃,处理后的煤样中分子结构发生变化,其非共价键和弱的共价键断裂,脱氧反应继续进行,碳含量从220℃处理后的73.55%提高至260℃处理后的75.77%,氧含量从220℃处理后的18.15%降低至260℃处理后的

15.99%。随着水热处理的温度的进一步升高,煤分子中共价键发生断裂,使得分子结构及元素组成发生显著变化。当处理温度升高至300℃,煤样中碳

含量从260℃处理后的75.77%升高至300℃处理后的78.16%,氧含量由260℃处理后的15.99%下降至300℃处理后的13.78%。

表2 不同水热处理条件下煤样的基本分析

处理温度/℃	工业分析/%			元素分析/%				
	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(S_{daf})$	$w(O_{daf})$
室温	14.41	46.48	53.52	72.99	4.65	1.16	1.40	19.80
180	13.75	46.04	53.96	73.69	5.47	1.18	1.66	18.00
200	14.38	46.94	53.06	73.62	5.53	1.20	1.63	18.02
220	14.00	45.70	54.30	73.55	5.64	1.18	1.48	18.15
240	14.22	43.01	56.99	74.27	5.72	1.22	1.42	17.37
260	14.39	42.26	57.74	75.77	5.56	1.29	1.39	15.99
300	14.79	39.84	60.16	78.16	5.40	1.30	1.36	13.78

2.2 水热处理对褐煤热解产物分布的影响

水热处理前后的煤样经热解得到半焦、焦油、水和热解气,产率随水热处理温度的变化如图2所示。

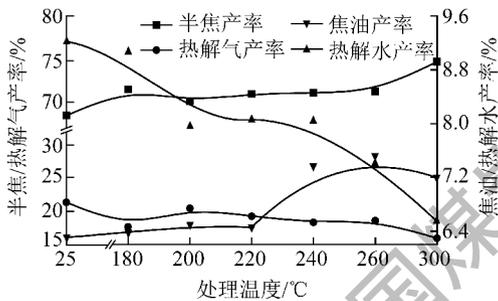


图2 水热处理温度对煤热解产物的影响

由图2可知,在180~260℃处理条件下,煤样发生一定的脱氧和供氢反应,煤中缩合作用发生一定的破坏,部分轻组分以气体形式在水热处理过程逸出,煤样的收率下降,其热解气体产率降低;水产率从原煤热解水产率的9.21%降低至260℃处理后的7.40%,油产率从原煤热解焦油产率的6.30%升高至260℃处理条件后的7.51%;但是,该处理条件下(180~260℃)得到的煤样,与原煤相比,其主要结构变化不大,热解半焦产率基本不变。处理温度在220℃之前,热解焦油产率保持在6.4%左右。当处理温度达到220℃以上时,煤中缩合作用进一步破坏,部分弱键发生断裂,热解焦油产率从220℃处理后的6.45%提高至260℃处理后的7.51%。当处理温度升高至300℃时,煤中分子结构在水热处理过程中就已发生裂解,部分中、小分子物质溢出,热解焦油产率降低,半焦产率升高,气体产率减少。

2.3 水热处理对煤有机分子结构的影响

水热处理后的煤分子结构会发生一定的变化,

煤热解产物才会发生重新分布,使得煤热解焦油产率提高,热解水产率下降。为了考察水热处理对煤有机结构的影响,采用 ^{13}C -NMR分析了水热处理前后的煤样,其结果见表3。

表3 ^{13}C CP/MAS/TOSS NMR谱图峰面积百分比 %

处理温度/℃	A_0	A_1	A_2	S_1	S_2
室温	11.08	23.58	17.72	16.08	31.54
180	7.10	20.30	21.96	16.59	34.04
200	7.11	21.05	22.09	17.22	32.53
220	6.53	20.48	22.30	17.32	33.35
240	8.14	21.89	21.33	16.23	32.41
260	9.34	22.98	20.06	14.84	32.16
300	6.38	22.04	24.46	15.84	31.27

2.3.1 芳香碳部分(A_1 、 A_2)

由表3中的数据可知,经过水热处理后的煤样,其芳香碳比例变化如图3所示。

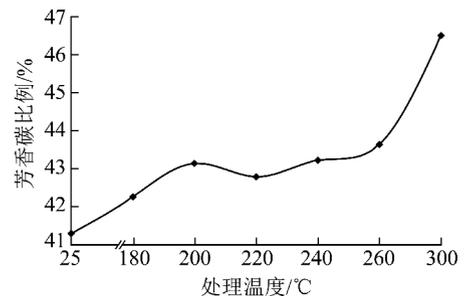


图3 水热处理温度对芳香碳含量的影响

由图3所示,煤中芳香碳的比例在180~260℃处理过程中,变化不大,基本稳定在43%上下,较原煤(41.3%)略有提高,其热解半焦含量略有增加,而180~260℃处理后的煤样热解半焦产率基本稳定

在71%左右,说明该条件下,水热处理对煤的主结构影响不大。当处理温度达到300℃之后,煤中分子发生一定裂解,部分中、小分子在水热处理过程中逸出,使得总体芳香碳含量(46.7%)增加,热解半焦产率由260℃处理后的71.25%升高至300℃处理后的74.70%。由图2可知,热解过程中,处理温度达到220℃之后得到的煤样,其热解水产率和热解焦油产率有明显的变化,表明在180~260℃处理条件下,尤其是在220℃处理后,水热处理对煤中芳香支链影响较大。经过水热处理煤样中芳香非取代碳与芳香取代碳(A_2/A_1)的比值变化如图4所示。

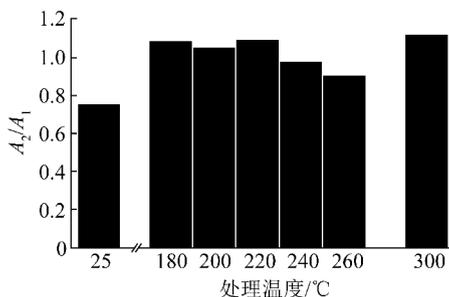


图4 水热处理温度对 A_2/A_1 的影响

由图4可知,水热处理温度在220℃之前,温度对煤中 A_2/A_1 的影响不大,均为1.05左右,较原煤(0.75)的要高,说明在水热处理过程中,煤中一些苯环上热稳定性较差的取代基(比如羧基)会被水中的氢取代^[19],致使芳香非取代碳含量(A_2)增加。随着水热处理温度升高,煤中部分小分子在有水的环境下,取代苯环上的氢,发生脱除杂原子反应,使得芳香取代碳含量增加, A_2/A_1 值从220℃时的1.08减小至260℃时的0.90,而在这个过程中,芳香碳的总量不变(43%左右),使得芳香取代碳含量增加,即芳香侧链增加。在热解过程中,芳香侧链更容易断裂形成中等分子物质,所以在260℃处理后煤样热解焦油产率最高(7.51%)。当处理温度达到300℃时,煤的分子结构发生了一定的裂解,一些弱的化学键发生断裂,侧链变短,使得芳香非取代碳含量增加, A_2/A_1 值从260℃时的0.90又增加至300℃时的1.11。在300℃的处理条件下,部分中、小分子物质在水热处理过程中溢出,处理后的煤样经热解得到的焦油产率略有减小(由260℃时的7.51%降至300℃时的7.19%),总的芳香碳含量增加,热解得到的半焦产率增加。

2.3.2 酮、羧酸、酯等部分(A_0)

煤中含氧官能团的热稳定性顺序为:—OH>

$C=O>-COOH>-OCH_3$ ^[20]。羧基的热稳定性较低,在水热处理温度220℃之前即能分解,生成 CO_2 和 H_2O ^[21],表3中的碳谱数据显示,与羧基相连的 A_0 从原煤11.08%到220℃时的6.53%,下降约41%,致使热解气产率下降,降低热解过程中的氢耗。由于—OH热稳定性好,不易脱除,但是随处理温度进一步提高(处理温度达到240℃后),在脱羧的同时,也可能发生氢转移反应^[22],形成—C=O,导致 A_0 又增加,即从220℃时的6.53%增加到260℃时的9.34%,这可能是一C=O基团(酮或酯)含量增加,在热解过程中,含有一C=O的组分热解得到CO气体,不易形成热解水,使得热解水产率下降,降低氢耗,使更多的氢与烃基碎片结合,形成中等分子,焦油产率升高。当水热处理温度达到300℃时,煤样发生一定的裂解,煤样的回收率明显下降,表明部分—C=O键发生断裂,生成CO,使得连接—C=O的碳含量减少, A_0 又从260℃时的9.34%降到300℃时的6.38%。氧含量也从260℃时的15.99%下降至13.78%(表2)。

2.3.3 脂肪碳部分(S_1, S_2)

由表3可知,在180~220℃水热处理温度下得到的煤样中,其脂肪碳部分(S_1 和 S_2 之和)含量基本不变,在50%左右,稍高于原煤(47.62%)。处理温度在220℃之前,煤样中主要发生脱羧脱水反应,煤中的羧基被水中的H取代,致使脂肪碳含量增加。随着处理温度的升高(处理温度达到220℃后),在以水作为路易斯酸的环境中,煤中分子发生脱除杂原子反应(表2中数据显示, S, O 含量减少),使得煤样中的与杂原子连接的脂肪碳减少, S_1 从220℃时的17.32%降低至260℃时的14.84%。同时,煤中游离的小分子或溢出,或挥发, S_2 从220℃时的33.35%降低至260℃时的32.16%。当处理温度达到300℃时,部分烷基侧链断裂造成 S_2 继续降低至31.27%。煤中少量焦油溢出,使得焦油产率稍有下降。

3 结 论

1)褐煤水热处理提质的过程中,以水为载体,发生了一系列的物理和化学反应,使得煤的有机分子中芳香侧链发生一定变化,为煤样提供了活性氢,使煤中C、H含量增加,O含量减少,但是处理温度在180~260℃下,对煤有机分子的主结构影响不大。

2) 水热处理后,煤热解焦油产率提高,处理温度 260 ℃ 时,热解焦油产率可升高 18% 以上,水产率下降。当处理温度达到 300 ℃ 时,煤样的热解焦油产率反而减小,原因之一可能是在水处理阶段煤有机分子发生轻度裂解,部分轻组分逸出所致。

3) 煤的有机分子结构中的弱键在水热处理过程中会发生变化,主要表现在芳香侧链和含氧官能团上。当处理温度超过 220 ℃ 时,虽然其芳香碳总比例不变,但芳香取代碳的比例升高,在水的作用下,煤结构中含氧官能团与水中氢发生部分取代反应,烷基侧链增多,低温热解时,形成中等分子物质,导致焦油产率增加。随着处理温度的升高,含氧官能团逐步脱除,这将有利于减少煤热解含氧碎片与氢反应生成水,从而提高热解煤焦油产率,同时降低热解水产率。

参考文献:

[1] BP Group. BP Statistical Review of World Energy (2014-06-18) [EB/OL]. <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.

[2] 周新良. 低阶煤热解提质多联产技术的研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 47-51.

[3] 王东军. 我国褐煤提质工业化发展探析[J]. 中国科技投资, 2013(S1): 91-92.

[4] 徐晓光, 赵毅. 褐煤提质技术的应用现状及前景[J]. 热力发电, 2012, 40(5): 1-3, 11.

[5] Yu J, Tahmasebi A, Han Y, et al. A review on water in low rank coals: the existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 9-20.

[6] Mangena S J, Cann V M du. Binderless briquetting of some selected South African prime coking, blend coking and weathered bituminous coals and the effect of coal properties on binderless briquetting[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 71(2/3): 303-312.

[7] Taulbee D, Patil D P, Honaker R Q, et al. Briquetting of coal fines and saw dust. Part I: binder and briquetting parameter evaluation[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2009, 29(1): 1-22.

[8] Chen Z, Wu W, Agarwal P K. Steam-drying of coal. Part 1: modeling the behavior of a single particle[J]. Fuel, 2000, 79(8): 961-974.

[9] Bergins C. Kinetics and mechanism during mechanical/thermal dewatering of lignite[J]. Fuel, 2003, 82(4): 355-364.

[10] 陈月鹏, 陈腊梅, 赵猛男. 褐煤振动热压脱水工艺条件研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(3): 54-56.

[11] Favas G, Jackson W R. Hydrothermal dewatering of lower rank coals 2: effects of coal characteristics for a range of Australian and international coals[J]. Fuel, 2003, 82(1): 59-69.

[12] Švábová M, Weishauptová Z, Příbyl. Water vapour adsorption on

coal[J]. Fuel, 2011, 90(5): 1892-1899.

[13] 王知彩, 水恒福, 张德祥, 等. 水热处理对神华煤质的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(5): 524-529.

[14] Yu Y, Liu J, Wang R, Zhou J, et al. Effect of hydrothermal dewatering on the slurriability of brown coals[J]. Energy Conversion and Management, 2012, 57: 8-12.

[15] 葛立超, 张彦威, 应芝, 等. 水热处理对我国典型褐煤气化特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(32): 14-20.

[16] Shui H, Li H, Chang H, et al. Modification of sub-bituminous coal by steam treatment: caking and coking properties[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(12): 2299-2304.

[17] 周国江, 李全国, 常亮. 水热处理后的褐煤红外光谱分析[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, 17(5): 331-333.

[18] 宋瑞. 不同条件下煤的液化反应的分析 and 研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[19] 常鸿雁, 徐文娟, 张德祥, 等. 加压水蒸气下年轻煤脱氧改质的研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(1): 25-29.

[20] 徐熠. CO+H₂O 系统中褐煤直接液化的基础研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[21] 朱学栋, 朱子彬, 张成芳, 等. 煤的热解研究 IV: 官能团热解模型[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2001, 27(2): 113-116.

[22] Miura K, Mae K, Yoshimura T, et al. Mechanism of radical transfer during the flash pyrolysis of solvent-swollen coal[J]. Energy and Fuels, 1991, 5(6): 803-808.

(上接第 44 页)

[16] Hiroyuki Nakagawa, Akio Namba, Marc Böhlmann, et al. Hydrothermal dewatering of brown coal and catalytic hydrothermal gasification of the organic compounds dissolving in the water using a novel Ni/carbon catalyst[J]. Fuel, 2004, 83(6): 719-725.

[17] Masato Morimoto, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura. Hydrothermal extraction and hydrothermal gasification process for brown coal conversion[J]. Fuel, 2008, 87(4/5): 546-551.

[18] 王毅, 王志青. 褐煤水热改质及改质废水催化气化的研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(3): 28-32.

[19] Tsunenori Nakajima, Hiroyuki Hasegawa, Hirokazu Takanashi, et al. Ecotoxicity of effluents from hydrothermal treatment process for low-rank coal[J]. Fuel, 2013, 104: 36-40.

[20] Parshetti Ganesh K, Liu Zhengang, Akshay Jain, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. Fuel, 2013, 111: 201-210.

[21] 王树众, 王亮, 公彦猛, 等. 煤的超临界水热氧化反应动力学及系统热能的研究[J]. 动力工程, 2009, 29(6): 565-570.

[22] Vostrikov Anatoly A, Fedyaeva Oxana N, Dubov Dmitry Y, et al. Conversion of brown coal in supercritical water without and with addition of oxygen at continuous supply of coal-water slurry[J]. Energy, 2011, 36(4): 1948-1955.

[23] 巩志坚, 冯立君, 蔡涛, 等. 内蒙古霍林河褐煤热力初步改质研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 34-37.