

煤炭燃烧

# 五彩湾煤快速热解及多联产路线研究

王嘉瑞, 李小江, 陈凡敏, 赵冰, 胡贤辉  
(华电电力科学研究院, 浙江 杭州 310030)

**摘要:**低阶煤的热解多联产技术是实现煤炭分级、高效、清洁利用的最佳途径之一。为了探索储量巨大的新疆五彩湾煤炭资源的高效利用技术途径,利用 1 kg/h 实验室规模流化床快速热解装置研究了该煤种在 600 °C 的热解特性,并对热解产物进行了分析。研究发现,热解后煤质得到了提升,并且半焦的燃烧特性仍接近于原煤;焦油中芳烃含量较高,长链烷烃含量较低,较适合于先提取化学品再加氢制备优质燃料。与直接燃烧发电相比,五彩湾煤的热解多联产更能实现煤炭的高效、清洁利用。

**关键词:**低阶煤;热解;多联产;流化床;提质技术

中图分类号:TQ530.2;TD849

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)01-0077-04

## Fast pyrolysis of Wucaiwan coal and poly-generation process

WANG Jiarui, LI Xiaojiang, CHEN Fanmin, ZHAO Bing, HU Xianhui

(China Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou 310030, China)

**Abstract:** In order to fully utilize Xinjiang Wucaiwan coal and improve its pyrolysis efficiency, the pyrolysis characteristics of Wucaiwan coal were studied at 600 °C using a 1 kg/h fluidized bed fast pyrolysis reactor. The pyrolysis products were analyzed. The results showed that, the pyrolysis upgraded the coal properties, while the combustion characteristic of char was similar to that of raw coal. The most suitable utilization way of tar, which contained lots of aromatic compounds and little long-chain alkanes was extracting chemicals first, then preparing high-grade fuels through hydrogenation reaction. Compared with direct coal burning power generation process, the poly-generation process could use coal efficiently and cleaner.

**Key words:** low rank coal; pyrolysis; poly-generation; fluidized bed; upgrading

## 0 引 言

五彩湾煤矿位于我国新疆准东地区,是准东煤田 4 大矿区之一,预测煤炭资源储量 3900 亿 t<sup>[1]</sup>,约占全新疆煤炭储量的 17.8%,全国煤炭储量的 7%,截至 2009 年 6 月已探明煤炭资源储量 213 亿 t。五彩湾煤成煤期为中侏罗世聚煤期,具有低灰分、低硫分、高水分、高挥发分、中等发热量的特点,属于优质次烟煤。煤炭的热解多联产集成了热解转化、燃烧发电、化学工程等技术<sup>[2-5]</sup>,可同时获得多种高附加值的化工产品,多种洁净的二次能源(气、油、电)及其他产品,是实现煤炭分级、综合、清洁利用的主要

途径之一。近年来,随着热解技术的不断发展,国内外开发了多个热解多联产技术工艺,并在关键技术和工艺单元方面有了较大突破<sup>[6]</sup>,为该技术的工业化应用奠定了基础。笔者利用 1 kg/h 实验室规模流化床快速热解装置在 600 °C 对五彩湾煤进行了热解,根据对热解产物半焦、气体、焦油的分析结果,对五彩湾煤的热解多联产利用工艺路线进行了分析。

## 1 试验物料

试验物料采用新疆五彩湾煤,经过破碎、缩分、磨细制得粒度小于 0.2 mm 的一般分析用样品,通过筛分制得粒度级 105~300 μm 的热解试验用样

收稿日期:2014-09-18;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.018

基金项目:国家国际科技合作专项资助项目(2013DFG61490);浙江省科技计划资助项目(2013R10080)

作者简介:王嘉瑞(1979—),女,河南辉县人,高级工程师,博士,研究方向为煤炭清洁利用技术。E-mail:jiarui-wang@chder.com

引用格式:王嘉瑞,李小江,陈凡敏,等.五彩湾煤快速热解及多联产路线研究[J].洁净煤技术,2015,21(1):77-80,85.

WANG Jiarui, LI Xiaojiang, CHEN Fanmin, et al. Fast pyrolysis of Wucaiwan coal and poly-generation process[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 77-80, 85.

品。根据国家或电力行业标准中规定的方法分别测定了煤炭的工业分析、元素分析、发热量。为了避免低沸点的碱金属在煤灰烧制过程中的损失,煤灰灰

成分的测定根据 Sathe 等<sup>[7]</sup>研究,在 600 °C 通空气条件下缓慢灰化制备,用硝酸和氢氟酸的混合溶液消解后,利用 ICP-OES 测定得到,结果见表 1。

表 1 五彩湾煤的煤质特性

工业分析/%					$Q_{\text{net,ad}}/$	元素分析/%				
$M_1$	$M_{\text{ad}}$	$A_d$	$V_d$	$FC_d$	(MJ · kg <sup>-1</sup> )	$w(\text{C}_{\text{daf}})$	$w(\text{H}_{\text{daf}})$	$w(\text{N}_{\text{daf}})$	$w(\text{S}_{\text{daf}})$	$w(\text{O}_{\text{daf}})$
25.6	9.97	4.08	30.95	64.97	20.0	78.94	3.78	0.54	0.48	16.25
灰成分质量分数/%										
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$		
12.92	7.11	34.32	4.14	8.00	0.26	5.48	0.35	0.05		

从表 1 可以看出,五彩湾煤属于高挥发分烟煤中的长焰煤,全水分较高,灰分、硫和氮的含量都较低,热值中等,属于优质动力用煤;煤的氧含量高,C/H 比为 20.86,远高于普通煤种;煤灰中碱金属钠和碱土金属钙含量非常高,而硅、铝含量较低,属于碱性煤灰。

## 2 煤样的热解试验

### 2.1 煤样的热重-红外分析

为了初步了解五彩湾煤的快速热解特性,首先利用热重-红外联用仪,在升温速率为 500 °C/min 条件下对热解进行模拟。研究使用的热重-红外联用分析仪由 TG Q5000 热重分析仪和 Nicolet 在线红外分析仪组成。试验样品装填量为 3 mg,首先在 36 °C 恒温 2 min,然后以 500 °C/min 升温到 650 °C,热解的产生的气体用 40 mL/min 的高纯氮吹扫进入红外分析仪,为避免热解产生气体的凝结,导致测得的气体成分偏离实际,接口和气路的温度均设定为在 180 °C。另外,为了尽量减少背景噪音的干扰,使用液氮对红外检测器进行了冷却,在 500~4000 cm<sup>-1</sup> 波数内对热解产物进行扫描测定。

测定得到的失重率和失重速率曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,热解过程可以分为 3 个阶段:干燥阶段(小于 200 °C)、预热阶段(200~300 °C)和热解阶段(300~650 °C)。在 300~600 °C 内反应剧烈,生成了挥发分和半焦。在 500 °C 时失重速率最大,在 650 °C 时失重率为 23.66%,小于煤的挥发分。

在热解时间为 2.2 和 2.9 min 时的红外光谱如图 2 所示。根据失重速率结果,在 2.2 min 时,样品处于干燥结束,即将进入热解预热阶段,红外光谱中只在 3400~4000、2000~2300、1270~2000 cm<sup>-1</sup> 出现

较低强度的水的特征峰。在 2.9 min 时,样品处于快速的热解阶段,除了水的特征峰外,在 2800~3200 cm<sup>-1</sup> 的特征峰表明了有碳氢化合物生成,3014 cm<sup>-1</sup> 的尖峰表明有 CH<sub>4</sub> 的生成,2300~2400 cm<sup>-1</sup> 的强峰

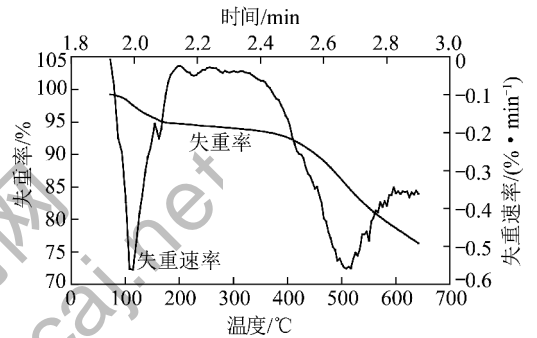


图 1 快速热解试验失重率和失重速率曲线

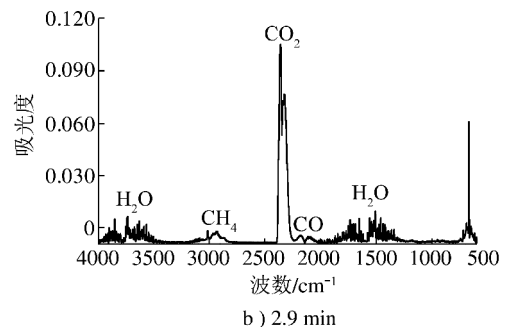
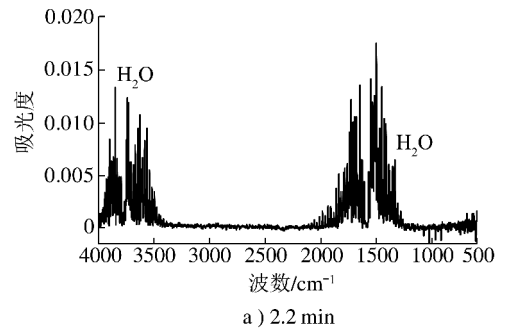


图 2 反应时间在 2.2 和 2.9 min 时热解产生气体产物的红外光谱

和  $668\text{ cm}^{-1}$  的尖峰表明了  $\text{CO}_2$  的生成,在  $2100$  和  $2180\text{ cm}^{-1}$  的特征峰表明有  $\text{CO}$  的生成<sup>[8]</sup>。

## 2.2 1 kg/h 规模流化床快速热解试验

为了使研究结果对实际工业应用有更好的参考价值,研究采用了可连续运行的  $1\text{ kg/h}$  规模流化床快速热解装置(图3)。流化床热解反应器由不锈钢材料制作,采用石英砂作为固体热载体,预先加热的工业氮为载气。经过干燥的煤粉从料斗的顶部加入,采用螺旋进样器将煤粉按一定速度加入热解床,

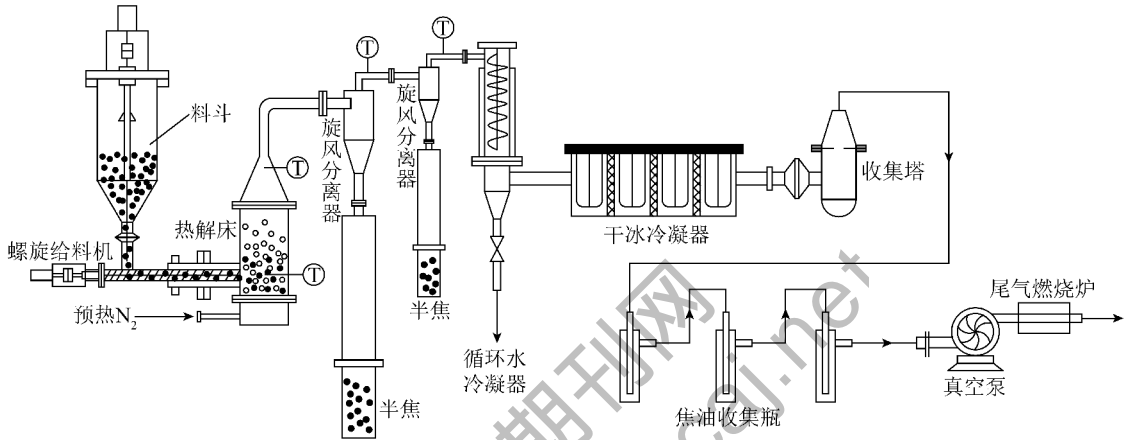


图3 流化床快速热解试验装置流程

试验条件:样品质量  $1.2434\text{ kg}$ , 粒度  $105\sim 300\ \mu\text{m}$ ,  $105\text{ }^\circ\text{C}$  氮气保护下干燥过夜后使用。热解床温度为  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 旋风分离器部分温度为  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , 作为热载体的石英砂的粒度范围为  $351\sim 401\ \mu\text{m}$ , 用量约为  $1.6\text{ kg}$ , 以静态的沙子刚好能盖住螺旋进样器的入口为准。通入热解体系的载气流量为  $23\text{ L/min}$ , 从料斗上部通入的载气流速为  $0.5\text{ L/min}$ 。该条件下,煤的加热速率不小于  $1000\text{ }^\circ\text{C/min}$ , 整个热解试验持续时间  $1.25\text{ h}$ 。基于干燥计算得到的热解试验结果见表2。

表2 热解试验结果

热解产物产率/%		粗焦油中杂质含量/%			焦油产率 <sup>b</sup> /%
半焦	气体 <sup>a</sup>	粗焦油	水分	细粉	
69.9	16.9	13.2	42.1	15.2	6.5

注:a 差量法;b 基于干燥计算得到的实际焦油产率

热解得到的半焦和粗焦油的产率分别为  $69.9\%$  和  $13.2\%$ , 计算得到气体的产率为  $16.9\%$ 。直接从冷凝器和收集瓶中收集到的粗焦油中含有水和细粉。为测定焦油的实际产率,首先对粗焦油进行离心,分离出大部分的水分,油层中少量的水分采用 GC 测定,为  $10.5\%$ , 计算得到粗焦油中水分为

通过2个旋风分离器实现高温气固分离,在旋风分离器的底部收集得到半焦,高温气体依次通过循环水冷凝器,干冰冷凝器,收集塔和3个收集瓶,焦油在其中缓慢凝结聚集,收集瓶后连接有压力可控的真空泵,通过在收集塔前端适当引入空气,可减少试验过程中焦油对管路的堵塞,最后的热解尾气通过高温炉燃烧,预防硫化氢等有毒气体对环境的污染。具体的流化床试验装置介绍参见小桉树快速热解行为的研究<sup>[9]</sup>。

$42.1\%$ 。采用过滤称量法测得焦油中细颗粒含量为  $15.2\%$ 。经过计算,实际焦油产率为  $6.5\%$ 。

### 2.2.1 半焦的分析

半焦的分析结果见表3,对比表1中的数据可以看出,半焦的热值增加,挥发分降低,但依然高达  $15.78\%$ , 性质类似于优质烟煤。

然而,半焦的灰成分中碱性氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  的含量依然较高。半焦和原煤的燃烧特性参数见表4,可以看出半焦的燃烧特性类似于原煤,燃烬温度较原煤稍有提高。

### 2.2.2 焦油的分析

利用气质联用仪对焦油中的轻质组分进行了分析,对成分的定性主要根据仪器自带的 NIST 数据库中标准物的谱图或者以纯物质为外标,根据停留时间判定<sup>[10-11]</sup>。分析结果表明,焦油中的主要成分为苯酚、甲酚、乙基苯酚、萘、甲基萘、长链烷类等,与一般褐煤的低温煤焦油成分相比,长链烷烃含量较少<sup>[12]</sup>。焦油中主要酚类含量见表5。

对于成分复杂并含有大量多环芳烃的煤焦油的定量和定性分析难度较大,通过紫外荧光分析可以有效的反映出焦油中芳烃的总含量以及分布,使用 Perkin-Elmer LS50B 紫外荧光光谱仪,根据文献中

描述的方法<sup>[13]</sup>测定得到的谱图如图4所示。从图4可以看出,在-2800和-1400  $\text{cm}^{-1}$  2个能量差下测定得到的谱图基本只存在强度上的差别,从总体来看,峰强度较高,焦油中芳烃含量大。另外,在340和

380 nm附近有两个峰,通常分别对应具有2~3个和4~6个芳香环的结构,前者强度远高于后者,因此600  $^{\circ}\text{C}$ 热解得到的焦油中具有2~3环的小环芳烃含量高于大环芳烃。

表3 半焦的特性

工业分析/%				$Q_{\text{net,ad}}/$ ( $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	元素分析/%				
$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{d}}$	$V_{\text{d}}$	$FC_{\text{d}}$		$w(\text{C}_{\text{daf}})$	$w(\text{H}_{\text{daf}})$	$w(\text{N}_{\text{daf}})$	$w(\text{S}_{\text{daf}})$	$w(\text{O}_{\text{daf}})$
1.12	4.93	15.78	79.30	30.6	87.24	2.85	0.76	0.38	8.83
灰成分质量分数/%									
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	
20.34	5.01	28.05	4.07	6.52	0.35	5.65	0.46	0.02	

表4 煤和半焦的燃烧特性参数  $^{\circ}\text{C}$ 

特性参数	煤	半焦
着火温度 $T_i$	406	407
最大燃烧速率对应的温度 $T_{\text{max}}$	500	506
燃尽温度 $T_h$	689	717

表5 焦油中主要酚类含量

名称	停留时间/min	质量分数/%
苯酚	13.2	0.81
对甲基苯酚	13.9	0.88
间甲基苯酚	14.0	1.11
邻乙基苯酚	14.8	0.62
间乙基苯酚	14.9	0.28

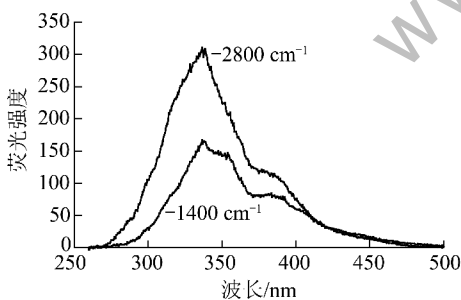


图4 焦油的紫外-荧光光谱图

### 2.3 五彩湾煤的热解多联产路线分析

从热解转化角度来看,采用固体热载体流化床热解试验装置,可以实现五彩湾煤的低温快速热解,但焦油产率相对较低。另外,五彩湾煤极易磨碎并产生较多细粉,为了降低焦油中粉尘的含量,研究采用了粒度较大的样品(粒径为105~300  $\mu\text{m}$ ),但热解得到的焦油中粉尘含量依然高达15.2%,影响了焦油的品质。由于旋风分离器对细粉分离效果较

差,在实际工业应用中,需要采用其他分离技术以实现气固的高效分离。

从固体产物半焦来看,半焦的燃烧特性接近于原煤。煤中的氮、硫等元素在热解过程中部分转移到了油气中<sup>[14-15]</sup>,热解多联产有利于降低氮硫氧化物的排放。另外,半焦中碱性金属的含量较原煤有所降低,硅铝含量有所增加,有利于燃煤锅炉的安全运行,燃烧后的粉煤灰可用作建筑材料。从焦油的成分来看,由于五彩湾煤碳氢比较高,虽采用低温快速热解方法,焦油中芳烃含量仍然较高,长链烷烃含量较低,轻质组分中苯酚、甲酚和乙酚的总含量为3.7%。因此,焦油适合于首先通过物理方法提取其中的芳烃类化学品,然后通过加氢处理,转化成优质燃料<sup>[16-17]</sup>。气体总产率为16.9%,由于试验采用的方法未能实现对气体的全成分定性和定量分析,但从红外检测到的结果来看,主要成分为 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等,根据实际工业应用中采取的工艺不同,可净化后用于制备优质燃气,或者燃烧为热解系统供热。

综上所述,将热解转化、燃烧发电、化学品制备工艺集成在一起的热解多联产工艺,可同时得到油、气、电等二次能源和高附加值化工产品。与单纯的燃烧发电相比,热解多联产工艺通过煤炭的分级利用,基本实现了煤炭的全生命周期资源化利用。

### 3 结 论

1) 利用1 kg/h规模流化床快速热解试验装置,研究了五彩湾煤在600  $^{\circ}\text{C}$ 的热解行为。基于干燥的半焦产率为69.9%,粗焦油产率为13.2%,气体产率为16.9%。

(下转第85页)



忆、预测能力强的模糊非线性初等预测模型,在一定程度上克服了神经网络、支持向量机等模型复杂不易掌握等优点,也克服了传统线性回归在解决非线性问题上的缺点,为煤炭发热量的预报预测提供了新思路和新方法。

#### 参考文献:

- [1] 刘晓国,赵志根,黄文辉.汝箕沟煤矿煤炭发热量的回归分析研究[J].洁净煤技术,2011,17(2):51-53.
- [2] 陈晓华,邵金元.利用 EXCEL 进行煤炭发热量的快速回归分析[J].煤炭工程,2007,39(7):80-82.
- [3] 赵桂宇.开滦矿区动力煤炭发热量回归方程的推导及应用[J].商场现代化,2010(12):12.
- [4] 陈开玲,郝俊.基于多元线性回归的洗混煤低位发热量数学模型研究[J].选煤技术,2014(3):1-3.
- [5] 邵金元.无烟煤发热量与水分、灰分、挥发分的回归分析[J].煤炭工程,2012,44(10):125-126.
- [6] 吴春灵,赵凯利,王少华.基于 Eviews 的神华煤直接液化用煤炭发热量的回归分析研究[J].内蒙古石油化工,2014(5):8-9.
- [7] 段莉莉.矿区商品煤炭发热量回归方程的推导及应用[J].煤质技

术,2008(2):14-15,19.

- [8] 孙晓华,高亚平,卢安民.田庄选煤厂洗混煤发热量回归分析与应用[J].煤炭加工与综合利用,2010(3):30-31.
- [9] 周翠红,路迈西.线性回归与神经网络预测煤炭发热量[J].煤炭科学技术,2009,37(12):117-120.
- [10] 郑忠,宋万利.基于主成分分析的中煤发热量的检测研究[J].煤炭技术,2014,33(6):218-220.
- [11] 王建军,王世营,雷萌.粒子群优化算法在煤炭发热量预测中的应用[J].工矿自动化,2012(5):50-53.
- [12] 廖爽.新疆伊犁地区煤发热量计算模型研究[D].乌鲁木齐:新疆大学,2012:8-16.
- [13] 王晓红,吴德会.一种燃煤发热量的综合预测方法[J].煤炭科学技术,2006,34(6):16-18.
- [14] 刘合香.模糊数学理论及其应用[M].北京:科学出版社,2012:130-131.
- [15] 王江荣.基于遗传算法模糊多元线性回归分析的瓦斯涌出量预测模型[J].工矿自动化,2013,39(12):34-37.
- [16] 廖爽,叶枫,武英.基于 MATLAB 的逐步回归法计算新疆伊犁地区煤的发热量[J].煤质技术,2011(7):1-5.
- [17] 王正林,龚纯,何倩.精通 MATLAB 科学计算[M].北京:电子工业出版社,2007:422-423.

(上接第 80 页)

2)从煤和半焦的煤质分析数据来看,热解后煤质得到了提升,但半焦的燃烧特性仍接近于原煤。焦油中芳烃含量较高,轻质组分以苯酚、甲酚和乙酚为主。气体成分主要为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等。

3)根据对热解产物的分析,对五彩湾煤的热解多联产工艺路线进行了分析。由于焦油中芳烃含量较高,适合于先提取化学品,然后加氢处理得到优质燃料。

**致谢:**感谢澳大利亚科廷大学李春柱教授和 Daniel Mourant 博士等对本文研究工作的指导帮助。

#### 参考文献:

- [1] 马风云,郭靖,玛·伊·拜克诺夫,等.高惰质组分五彩湾煤直接液化性能研究[J].煤炭转化,2010,33(2):22-26.
- [2] 梁鹏,曲旋,王志峰,等.对 CFB 燃烧/煤热解多联产工艺过程的开发[J].热能动力工程,2010,25(3):276-282.
- [3] 徐晓光,赵毅.褐煤提质技术的应用现状及前景[J].热力发电,2012,41(5):1-3,11.
- [4] 李现勇,任相坤.关于煤液化多联产系统发展的思考[J].煤炭科学技术,2004,33(9):4-11.
- [5] 刘耀鑫,李润东,杨天华,等.煤热解燃烧多联产方案试验研究[J].热力发电,2008,37(5):1-5.
- [6] 李文英,冯杰,谢克昌.煤基多联产系统技术及工艺过程分析[M].北京:化学工业出版社,2011:127-169.
- [7] Sathe C, Hayashi J I, Li C Z, et al. Release of alkali and alkaline

earth metallic species during rapid pyrolysis of a victorian brown coal at elevated pressures[J].Fuel,2003,82(12):1491-1497

- [8] Su W, Fang M, Gen J, et al. Research on coal pyrolysis for polygeneration technology[C]//International conference on digital manufacturing and automation. Changsha: IEEE Xplore Digital Library, 2010:191-197.
- [9] Garcia-perez M, Wang X S, Shen J, et al. Fast pyrolysis of oil Mallee woody biomass: effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(6):1864-1854.
- [10] Lievens C, Mourant D, He M, et al. An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils[J]. Fuel, 2011, 90:3417-3423.
- [11] 桂文君,马祥林,石辉文.气相色谱-质谱法分析酚焦油的主要组分[J].洁净煤技术,2010,16(1):103-105.
- [12] 李香兰,崔新涛,张永发.GC-MS 在内蒙褐煤型煤块低温煤焦油成分分析中的应用[J].分析仪器,2012(3):17-24.
- [13] Li C Z, Wu F, Cai H Y, et al. UV-fluorescence spectroscopy of coal pyrolysis tars[J]. Energy and Fuels, 1994, 8(5):1039-1048.
- [14] 冯志华,聂百胜,常丽萍.煤的快速热解影响氮氧化物前驱物的生成分析[J].煤炭科学技术,2005,33(9):42-45.
- [15] 范红宇,曹欣玉,李宁,等.煤中不同形态硫分在高温下的析出特性研究[J].热力发电,2004,33(9):33-36,39.
- [16] 熊道陵,陈玉娟,欧阳接胜,等.煤焦油深加工技术研究进展[J].洁净煤技术,2012,18(6):57-83.
- [17] 张军民,刘弓.低温煤焦油的综合利用[J].煤炭转化,2010,33(3):92-96.