

热解温度对低阶煤热解水中挥发酚的影响

白效言^{1 2 3}

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室 北京 100013)

摘要: 中国低价煤储量丰富,而且自身挥发分较高,将其热解转化是一条科学的利用途径。选取 5 种典型低阶煤,在 1 kg 外热式固定床热解装置上进行热解试验,测定了热解水中挥发酚含量,并初步探讨了影响水中挥发酚含量的因素。结果表明:热解温度 550 ~ 750℃,低阶煤热解水中挥发酚质量浓度为 $(1 \sim 9) \times 10^3$ mg/L, 1 kg 煤样热解进入水中的挥发酚总量约为 $(1.0 \sim 2.0) \times 10^3$ mg; 氧含量和单位干燥无灰基煤样热解水中挥发酚总量并没有明显的相关性;随着热解温度的升高水中挥发酚质量浓度和总量基本呈上升趋势。

关键词: 低阶煤; 热解水; 挥发酚; 氧含量; 温度

中图分类号: TQ536 ; TD849 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006 - 6772(2014)02 - 0087 - 03

Influence of pyrolysis temperature on volatile phenolic compounds in low rank coal pyrolysis water

BAI Xiaoyan^{1 2 3}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry China Coal Research Institute Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources Beijing 100013, China;
3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control Beijing 100013, China)

Abstract: Low rank coal have a large proportion in China and volatile matter of low rank coal is high, so pyrolysis is suitable for low rank coal. Choose five typical low rank coals and conduct pyrolysis experiments with 1 kg extra - heated fixed bed pyrolysis equipment. Measure the volatile hydroxybenzene of pyrolysis water. The results show that when the temperature increase from 550 °C to 750 °C for different coal the volatile Phenolic compounds in pyrolysis water is about 1×10^3 mg/L to 9×10^3 mg/L, and the total amount are about 1.0×10^3 mg to 2.0×10^3 mg. There is not obvious correlation between oxygen content (O_{daf}) and volatile hydroxybenzene total amount of per unit dry ash - free basis coal. The concentration and total amount of volatile hydroxybenzene in water increase with the rise of pyrolysis temperature.

Key words: low rank coal; pyrolysis water; volatile hydroxybenzene; oxygen content; temperature

0 引 言

中国低价煤储量丰富,约占中国煤炭资源总量 55%。褐煤等低阶煤在中国煤炭和能源供给中所占比例呈上升趋势。随着勘探技术的发展,低阶煤的资源量和探明储量将不断增加,分布区域也逐步扩大^[1-2]。新疆、陕西等地低阶煤含油率较高,若多用于燃烧,其自身较高的挥发分优势得不到充分发挥。

低阶煤热解后能够产生半焦、煤气、焦油。低温煤焦油可加氢生产汽油、柴油,半焦和煤气也适合往下游发展形成以热解为龙头的多联产产业链,是一条科学合理的加工利用途径^[3-6]。低阶煤热解过程中会产生复杂的有机化合物和一定的水,在焦油和水分离后,一部分酚类、吡啶类、氰化物等化合物进入水中,此类化合物在水中具有极高的毒性且难以降解,导致水质成分复杂且难以处理^[7-9]。挥发酚作为水

收稿日期: 2014 - 02 - 12; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.023

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1361122); 中国煤炭科工集团科技创新基金资助项目(2013ZD007); 煤炭科学研究总院技术创新基金资助项目(2012CX01)

作者简介: 白效言(1987—),男,山东济宁人,硕士,助理工程师,从事煤炭热解、煤焦油加工方面的研究工作。E-mail: bxy268@163.com

引用格式: 白效言. 热解温度对低阶煤热解水中挥发酚的影响[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 87 - 89.

BAI Xiaoyan. Influence of pyrolysis temperature on volatile hydroxybenzene in low rank coal pyrolysis water[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 87 - 89.

质量评价重要参数之一,已被列为环境监测和排水监测中重要的常规分析项目^[10]。煤化工废水中酚类化合物还是重要的有机化工原料,广泛应用于生产生活各方面,具有较高的回收价值^[11-12]。笔者对几种低阶煤热解过程中产生的废水进行检测,并初步分析了影响废水中酚含量的因素,以期对煤热解转化工程含酚废水的处理提供参考。

1 试验部分

1.1 试验装置

低阶煤热解采用煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院自主设计的1 kg外热式固定床热解试验装置,可实现不同升温速度和热解终温的控制,荒煤气经过多级间冷后收集热解的水和焦油,热解水和焦油通过蒸馏进行分离。1 kg热解试验装置示意图1所示。

1.2 试验条件

热解试验分为制样、热解、蒸馏分离、水样分析等4个阶段。煤样经初步干燥后破碎至13 mm以下,进行取样分析;将煤样装入圆形干馏反应器内密闭;在一定初温下入炉热解,采用精密温度控制系统调节加热升温速度,达到最终热解温度(550、600、650、700、750℃)后恒温至无明显气体析出;荒煤气经过间冷和冰水浴冷凝回收焦油和热解水,试验结

束后进行蒸馏分离。1 kg热解试验条件见表1。

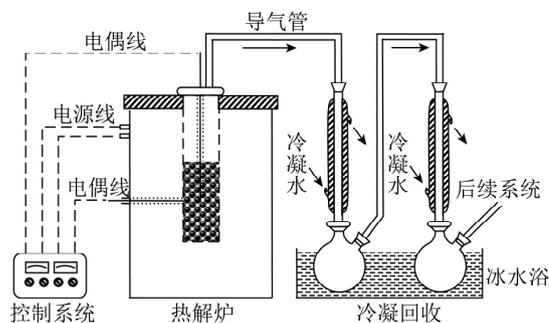


图1 1 kg热解试验装置示意

热解水中挥发酚含量按照HJ 503—2009《水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》测定。

表1 1 kg热解试验条件

炉壁终温/℃	起始温度/℃	升温时间/min	恒温时间/min	总热解时间/min
550	300	50	120	170
600	300	60	100	160
650	300	70	90	160
700	300	80	60	140
750	300	90	40	130

1.3 煤质分析

试验选取5种典型低阶煤煤样,对入炉煤样进行工业分析和元素分析,结果见表2。

表2 5种低阶煤基本性质

煤样	工业分析/%				元素分析/%				
	M_t	M_{ad}	A_d	V_{daf}	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(S_{daf})$	$\omega(O_{daf})$
1号	18.0	16.82	15.89	47.83	73.95	5.46	1.20	0.91	18.48
2号	20.2	16.80	13.51	54.05	73.31	5.18	0.90	0.90	19.71
3号	19.7	10.82	9.15	41.55	74.43	5.09	1.97	1.16	17.35
4号	38.6	18.11	11.36	49.03	67.68	4.60	1.22	1.36	25.14
5号	62.0	42.44	2.36	48.60	72.88	4.56	0.78	0.48	21.30

2 结果与讨论

2.1 废水中挥发酚含量

低阶煤热解过程中产生的水(总水)包括两部分,一部分是入炉时煤样的全水,另一部分是煤热解反应生成的水。对5种煤样不同温度下热解得到的水样进行挥发酚浓度的测定,结果如图2所示。由图2a)可知,5种煤样总水中挥发酚质量浓度均在 1×10^3 mg/L以上,最高为 8.12×10^3 mg/L,挥发酚质量浓度由高到低依次为:3号、1号、2号、4号和5

号。图2b)是以挥发酚质量浓度乘以总水体积,得到的总热解水中挥发酚总量。总体来说,1 kg煤热解所得水中挥发酚总量基本为 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3$ mg/kg,3号煤750℃热解时进入水中的挥发酚总量最高为 2.37×10^3 mg/kg,5号煤550℃热解时挥发酚总量最低为 0.67×10^3 mg/kg。

2.2 影响因素分析

酚的生成主要受煤质本身和工艺条件的影响,而工艺条件主要是热解温度^[13-14]。从煤本身的大分子结构分析,酚类很可能是由各种煤中含氧结构

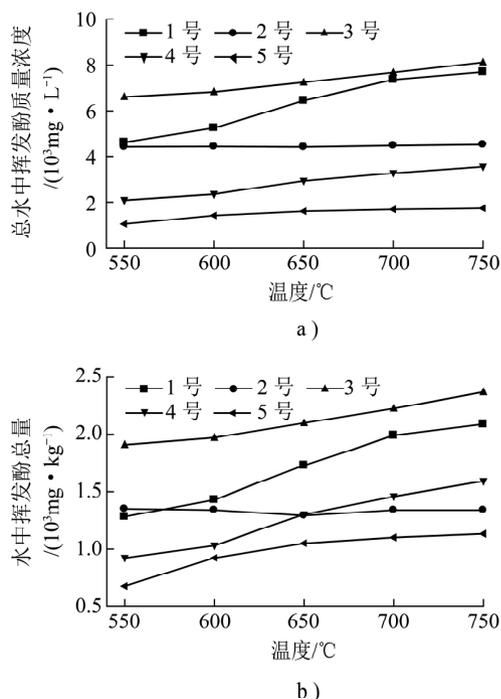


图2 总水中挥发酚质量浓度及1 kg煤热解进入水中的挥发酚总量

形成,不同结构的含氧官能团转化形式不同,因此煤中氧含量与酚类化合物的形成有很大关系。所选用的几种煤全水、灰分等不同,为了具有可比性,因此均以干燥无灰基为基准,分别计算单位质量干燥无灰基煤样所产生水中的挥发酚(挥发酚产率以 F_{daf} 表示)。煤中氧含量和水中挥发酚产率的关系如图3所示。从图3中可以发现,氧含量最低的3号,其热解水中挥发酚产率最高,5种低阶煤的氧含量分别是4号>5号>2号>1号>3号,水中挥发酚产率为3号>5号>1号>4号>2号,二者并不呈现很好的相关性,因此不能只以氧含量多少来推测单位质量煤样热解时水中挥发酚的含量和产率,还应结合氧元素在煤中的结合形式来分析。

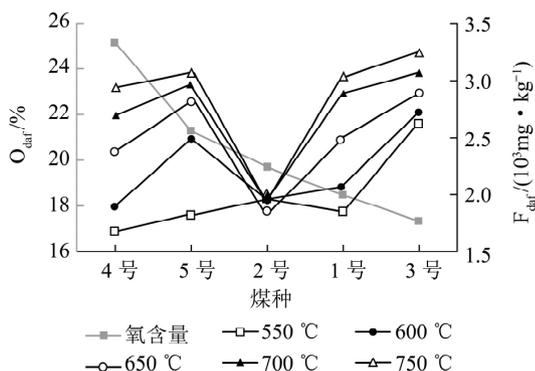


图3 煤中氧含量和水中挥发酚产率的关系

从图2、图3来看,随着热解温度的不断升高,从550~750 °C,除了2号热解水中挥发酚浓度和总量基本保持不变外,其余4种煤样热解水中挥发酚的浓度和总量都在不断升高,升高的幅度逐步减小。

水中的挥发酚直接来源于热解煤焦油,热解酚类化合物的生成除了与煤质特性和热解温度有关外,还与加热速度、煤粒度、热解气氛、热解时间等相关,需要进一步研究探明其影响规律。

3 结 论

1) 低阶煤热解水中挥发酚质量浓度基本为 $(1 \sim 9) \times 10^3 \text{ mg/L}$,1 kg煤样热解进入水中的挥发酚总量都在 $(1.0 \sim 2.0) \times 10^3 \text{ mg/kg}$;

2) 氧含量和单位干燥无灰基煤样热解水中挥发酚总量并没有明显的相关性;

3) 从550~750 °C,随着热解温度的升高水中挥发酚质量浓度和总量基本呈上升趋势。

参考文献:

- [1] 曲思建,王琳,张颢,等.我国低阶煤转化主要技术进展及工程实践[C]//中国煤炭学会成立五十周年高层学术论坛论文集.北京:中国煤炭学会,2012:152-161.
- [2] 陈磊,张永发,刘俊,等.低阶煤低温干馏高效采油技术研究进展[J].化工进展,2013,32(10):2343-2351.
- [3] 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.
- [4] 窦雅玲,刘辉,程靖,等.低阶煤热解多联产系统评价体系及其指标权重确定[J].洁净煤技术,2013,19(2):69-73.
- [5] 范冬梅.低阶煤热解半焦的气化反应特性研究[D].北京:中国科学院研究生院,2013:1-2.
- [6] 王建国.低阶煤清洁高效梯级利用关键技术与示范[J].中国科学院院刊,2012,27(3):382-388.
- [7] 陈保华,胡于中,陶文杰,等.炼厂净化水挥发酚成因及处理[J].化工技术与开发,2013,42(4):48-50.
- [8] 任源,韦朝海,吴超,等.焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J].环境科学学报,2007,27(7):1094-1100.
- [9] 吴世军.煤化工废水处理新技术研究[D].北京:华北电力大学,2012:1-2.
- [10] 成泽伟,苍大强.焦化废水中挥发酚光催化降解去除影响因素的研究[J].洁净煤技术,2008,14(6):88-91.
- [11] 毛学锋,陈颖,胡发亭.煤炭直接液化油中酚类化合物的分离与利用[J].洁净煤技术,2008,14(6):39-42.
- [12] 白效言.低温热解煤焦油粗酚提取与精馏模拟的基础研究[D].北京:煤炭科学研究总院,2011:6-7.
- [13] 庞雁原,戴和武,杜铭华.影响煤化工转化过程中酚类产生的因素[J].煤炭转化,1994,17(1):89-93.
- [14] 葛宜掌.煤低温热解液体产物中的酚类化合物(I)生成机理[J].煤炭转化,1997,20(1):14-19.