

低温煤热解焦油产率和品质影响因素研究

苗青^{1,2}, 郑化安^{1,2}, 张生军^{1,2}, 李学强^{1,2}, 陈静升^{1,2}, 张志刚^{1,2}

(1. 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司 陕西 西安 710065; 2. 国家能源煤炭分质清洁转化重点实验室 陕西 西安 710065)

摘要: 煤焦油是低温煤热解技术的主要产物, 是重要的化工原料, 其产率和品质是评价煤热解工艺的重要指标。从原煤性质(煤种和煤粒径)、热解反应器结构形式及热解工艺条件(原煤预处理、热解温度、压力、升温速率、停留时间、热解气氛及催化剂)等方面综合分析了煤热解焦油产率和品质的影响因素, 认为通过优选煤种和热解反应器, 对煤样进行适当预处理, 选择合适的工艺操作条件和引入加氢催化热解等有助于提高焦油产率和品质。

关键词: 煤热解; 焦油产率; 焦油品质; 影响因素

中图分类号: TQ522.51

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2014)04-0077-06

Influencing factors of coal tar yield and quality from low-temperature coal pyrolysis

MIAO Qing^{1,2}, ZHENG Huaan^{1,2}, ZHANG Shengjun^{1,2}, LI Xueqiang^{1,2}, CHEN Jingsheng^{1,2}, ZHANG Zhigang^{1,2}

(1. Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co., Ltd., Xi'an 710065, China;

2. State Energy Key Laboratory of Clean Coal Grading Conversion, Xi'an 710065, China)

Abstract: Coal tar, the main product of low-temperature coal pyrolysis, is an essential chemical material. The yield and quality of coal tar is an important indicator to evaluate the pyrolysis. Investigate the influencing factors of coal tar yield and quality from the aspects of raw coal characteristics such as coal types and coal particle size, structure of pyrolysis reactors and technical conditions including raw coal pre-treatment, reaction temperature and pressure, heating rate, gas residence time, reaction atmosphere and catalysts. The results show that the yield and quality of coal tar can be improved by using proper coal and pyrolysis reactors, choosing appropriate technical conditions, adopting catalytic hydrogenation pyrolysis and the like.

Key words: coal pyrolysis; coal tar yield; coal tar quality; influencing factors

0 引言

煤热解也称煤的干馏,是指煤在隔绝空气或惰性气氛条件下加热至较高温度时发生的一系列物理变化和化学反应,得到气体(煤气)、液体(焦油)和固体(半焦或焦炭)等产物的复杂过程,是其他煤炭转化过程的首要环节,也是煤清洁利用的基础^[1]。煤焦油是煤中低温热解技术的主要产物,可从中提取萘、酚、蒽等重要有机物质,是重要的化工原料和人造石油来源。因此,高附加值的煤焦油产品是煤

热解技术的重要目标产物,其产率和品质是评价煤热解工艺的一项重要指标。煤热解过程复杂,包含一次热解反应、二次裂解反应和缩聚反应,是多种化学反应同时发生的过程。其中一次热解反应主要是指煤受热时结构单元周围的侧链、桥键和官能团等一些不稳定的化学键断裂,生成自由基、气态烃和焦油等低分子挥发性物质并逸出的过程,是焦油生成的主要阶段。二次裂解反应是指一次热解产物在逸出过程中受到更高温的作用而继续发生二次裂解,同时一次热解产物中的自由基进一步稳定的过程。

收稿日期: 2014-05-08; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.04.023

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划资助项目(2013KTZB01-04-02)

作者简介: 苗青(1986—),女,山西晋中人,助理工程师,硕士,主要从事煤化工领域的研发工作。E-mail: miaoqing0501@126.com。通讯作者: 张生军, E-mail: zhangsj@yeah.net

引用格式: 苗青, 郑化安, 张生军, 等. 低温煤热解焦油产率和品质影响因素研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 77-82, 86.

MIAO Qing, ZHENG Huaan, ZHANG Shengjun, et al. Influencing factors of coal tar yield and quality from low-temperature coal pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 77-82, 86.

二次裂解反应会使焦油发生分解反应。煤的热解反应后期以缩聚反应为主,包括胶质体在固化过程中缩聚产生半焦和半焦缩聚变为焦炭。煤的一次热解反应和二次裂解反应主要影响热解气相和液相产物组分,而缩聚反应主要影响煤的黏结、成焦过程进而影响固态产品质量。煤热解产物分布与煤的一次裂解、二次裂解和缩聚等过程关系密切,而这些过程不仅受原料煤性质的影响,也受外在热解条件等影响^[2]。研究煤热解焦油产率及品质的影响因素,有利于分析煤的热解过程,优化热解工艺条件,为煤的高效洁净综合利用提供理论和技术指导^[3]。

1 原料煤的影响

1.1 煤种的影响

煤种是原料煤自身的性质,是决定煤热解产物分布最直接的因素。煤种不同主要是指煤化程度(煤阶)、岩相组成和矿物质含量等不同,其中煤化程度是反映煤质的最重要因素之一。不同煤化程度的煤具有不同的分子结构,所含C、H、O等元素及固定碳、灰分、挥发分等不同,这些差异直接影响煤热解的起始温度、热解反应性、黏结性和结焦性等,从而影响热解产物分布^[4-5]。

研究表明^[6]随煤化程度增加,煤中挥发分、H/C、氧含量下降,焦油产率逐渐降低,焦油中沥青质等重质组分含量增加,粗酚等轻质组分含量降低,焦油产品密度增加,凝固点下降,品质变差。一般煤化程度低的年轻煤(如褐煤、长焰煤)热解时,煤气、焦油和热解水产率较高;中等变质程度烟煤热解时,煤气、焦油和热解产率比较低,所得焦炭强度较高;煤化程度高的年老煤热解时,煤气和焦油产率很低,不适合作为生产焦油原料。

除煤化程度外,煤的黏结性、有机质、矿物质含量等对焦油的产率和品质也有一定影响。如黏结性煤不利于焦油的产生,焦油析出量较低;由惰质组组分得到的液体焦油以中性油为主,镜质组的则往往较轻,含酚基较高,壳质组比同一煤种的镜质组产生较多挥发分^[7];而某些矿物质对焦油的产生具有催化作用等^[8-9]。

1.2 煤粒径的影响

煤颗粒大小是煤粉物理结构的重要参数,对煤颗粒的比表面积、颗粒密度、几何形状、孔隙率及孔隙结构等都有重大影响,这些因素进一步影响颗粒的热响应时间和二次反应的程度,从而影响热解产

物分布。一般煤粒径小,则热载体与颗粒之间的传热快,颗粒内外能较快达到均匀温度,使挥发分析出量增加;另外,粒径较小时,颗粒内部挥发物扩散时所受的阻力小,一次挥发分扩散到颗粒外部所走的距离短,在颗粒内部的停留时间短,减少了二次反应的发生,因此小粒径的煤,既有利于焦油的产生,又能较好地抑制焦油的二次裂解反应。崔丽杰等^[10]在喷动-载流床上研究了粒径对霍林河褐煤热解液体产物产率和组成的影响,结果表明焦油产率随颗粒粒径增大而降低,其中正己烷可溶物产率降低较少而沥青质的产率显著降低。颗粒粒径对正己烷可溶物中各类组分含量也有一定影响,如图1所示,随颗粒粒径增大,酚类物质、脂肪族组分的产率降低,而芳香族组分的产率增大,极性、碱性组分的产率则先增大后再保持恒定,小粒径煤热解所得的焦油产率较高,含有较多的酚类物质,但油中沥青质含量相对较高。

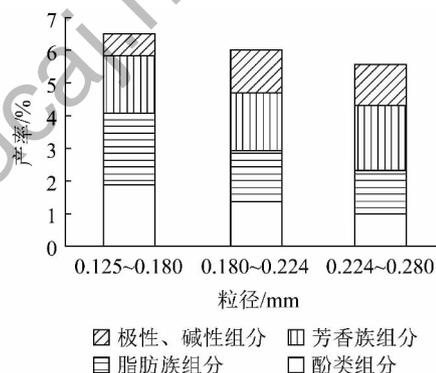


图1 颗粒粒径对正己烷可溶物中族组成的影响

2 热解反应器结构形式的影响

煤热解反应器结构形式按气体在床内的相对运动状态分为固定床、流化床、气流床等;按加热方式又分为内热式、外热式和内外热并用式^[1]。反应器结构形式对低温煤焦油产率的影响主要取决于热载体与煤层的传热速率、传热均匀性及生成的高温焦油蒸气在反应器内停留时间等;对焦油品质的影响则主要表现为对焦油中含尘量、含水量等的影响。外热式固定床反应器结构简单,返混小,但传热较差,生成的高温焦油蒸气在反应器内停留时间较长,焦油收率较低,但由于煤料的扰动较小,得到的焦油含尘量少、品质较好。而内热式固定床及流化床、气流床等反应器,热载体与煤料在反应器内直接接触,瞬间充分混合,传热效率高,减小了焦油的二次热解,焦油收率较高,但由于气体扰动较大,反应器出

口焦油蒸气中会夹带大量粉尘, 后续焦油除尘困难, 最终产品焦油中灰分很高, 品质较差。热解反应器对焦油产率和品质的影响又与煤粒径、气体停留时间、升温速率等相关, 由于流化床、气流床等反应器所用煤粒径小、升温速率快, 焦油分子能够快速析出, 因此焦油产率和品质都较高。

3 热解工艺条件的影响

3.1 煤的预处理的影响

煤的预处理是调控热解产物分布的一种方式, 通过对反应前原煤进行适当预处理, 可以提高煤中氢含量, 改善煤的结构和煤热解过程中的自由基种类和特征, 提高热解焦油产率和焦油品质。煤的预处理方式主要包括热预处理和溶剂溶胀预处理等。热预处理又包括有不同的处理气氛和温度。Miura等^[11]将煤在隔绝空气条件下于150~200℃下预处理1h, 结果发现, 与未处理煤相比, 在居里点反应器和下降管反应器中焦油产率分别提高了3%~4%和2%~5%。Zeng C等^[12]在固定床反应器研究了不同气氛热预处理对褐煤热解的影响, 结果表明煤热解焦油产率和品质受预处理气氛及温度等影响, 其中水蒸气处理焦油轻质化效果明显, 过热水蒸汽200℃预处理后, 焦油收率提高3%~4%, 焦油中轻质组分含量提高27%。

煤的溶剂溶胀预处理^[13]是利用煤的供氢、受氢能力, 在溶剂作用下, 煤中大分子相与小分子相之间的作用力减弱, 煤结构中的氢键及一些弱非共价键断裂, 煤样体积膨胀, 交联程度降低, 结构改变, 自由能降低, 从而使煤的反应性改变。常用的煤溶胀溶剂有乙二胺、吡啶、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、四氢萘及混合溶剂试剂等。Kazuyoshi等^[14]用四氢萘作为溶胀剂处理的煤样快速热解所得焦油产率比原煤提高了70%, 且焦油中轻油组分明显提高。余振杰^[15]用吡啶、CS₂、四氢呋喃及其混合溶液对淮南煤样进行了室温溶胀预处理, 在管式反应器上考察了煤样预处理对热解行为的影响, 结果表明经溶剂预处理后, 煤样热解所得焦油产率比原煤高, 其中强极性溶剂吡啶的溶胀效果最好, 对应的焦油产率最高, 比原煤提高了约6%。

溶剂溶胀预处理能够提高热解焦油产率和品质, 是因为一方面溶胀处理过程降低了煤的交联程度, 减小了煤大分子结构与小分子之间的缔合, 煤分子内部流动性增强, 提高了煤中活性氢的传递效率

和利用率; 另一方面溶胀过程中溶剂分子可以进入煤微孔, 使煤的微孔结构增大, 网络结构变得疏松, 缩短了焦油分子的滞留时间, 减小了焦油裂解, 从而提高了焦油产率; 此外, 在热解过程中产生的氢自由基传递给煤焦油的前驱体, 减少了焦油前驱体之间的聚合, 提高了焦油产率。

3.2 热解温度的影响

温度是影响煤热解特性的一个重要的外在因素, 不仅影响生成初级分解产物的反应, 而且影响生成挥发分的二次反应。热解温度对焦油产率的影响可分为两个阶段: 首先随着初始热解温度的升高, 煤中一些弱键断裂, 挥发分产物开始脱除, 生成大量一次焦油和小分子的碳氢化合物; 热解温度继续升高时, 煤中挥发分析出量逐渐减少, 达到焦油的二次解聚温度时, 焦油裂解生成轻气体和重质组分。焦油收率同时受到煤的自身裂解过程以及裂解后产生的有机质的二次裂解的双重影响, 因此随热解温度的升高, 焦油产率先升高后降低。研究表明, 一般情况下, 热解温度在500~600℃焦油产率最高^[16-17]。

温度对焦油的组成也有一定影响, 低温时主要是煤中脂肪烃化合物解析出, 产生的焦油主要由脂肪烃、芳香烃以及含氧化合物(以酚类化合物为主)组成, 其密度和黏度较低; 高温时, 焦油发生裂解反应, 芳烃含量比例增大, 脂肪烃含量减少, 产生的焦油组分逐渐由脂肪烃和芳香烃共存发展到基本全是芳烃, 并且芳烃的各类型取代也随热解温度的升高而减少^[18], 焦油组分比较单一。何国锋等^[17]在回转炉装置上对天祝煤进行低温热解, 研究了热解温度对焦油产率和性质的影响, 结果表明随温度升高, 焦油产率和组成呈阶梯性变化, 550℃左右时, 焦油产率、焦油中正己烷可溶物产率及其中的酸性物、中性油、饱和烃等产率最大。600℃以上时, 焦油二次反应加剧, 焦油产率和焦油中轻质组分产率降低, 稠环芳烃产率升高, 焦油品质变差。

3.3 热解压力的影响

热解压力对煤炭结构有较大影响并会影响煤的热解过程。Wall等^[19]发现, 热解压力对煤热解挥发分产物具有重要影响, 随热解压力提高, 焦油产率降低。热解压力不仅对焦油产率有影响, 对焦油的组成也有较大影响^[20]。Unger等^[21]在丝网加热器上对煤进行快速热解, 研究表明热解压力提高后, 焦油分子量降低。Cor^[22]在感应加热炉进行的加压热解研究表明, 提高压力会使苯、甲苯、二甲苯等油类产

率减小, CH_4 等小分子脂肪烃产率增加。压力对焦油产率和组成的影响是因为焦油成分中一些分子量较大的物质, 原本在低压时可挥发出来, 当压力提高后, 抑制了大分子焦油成分的挥发, 因此造成了焦油量减少, 产生的焦油分子量也变小。此外, 压力提高后, 煤的塑性软化能力提高, 前期热解生成挥发分由于粒内逸出时受阻增大, 在粒内的停留时间延长, 加剧了二次裂解反应。

此外, 压力对煤热解焦油产率和品质的影响还随原煤性质、热解气氛等条件的不同而不同^[23-25]。

3.4 升温速率的影响

煤热解过程按升温速率的高低分为4类: 即慢速加热 ($<5 \text{ K/s}$)、中速加热 ($5 \sim 100 \text{ K/s}$)、快速加热 ($500 \sim 10^5 \text{ K/s}$) 和闪激加热 ($>10^6 \text{ K/s}$)。升温速率是影响煤热解的重要因素, 研究表明升温速率对煤热解焦油产率和性质的影响, 主要是通过影响焦油的二次反应起作用^[26]。当有二次反应存在时, 提高升温速率有利于减小焦油的二次裂解, 从而提高焦油产率。

加热速率对焦油组分分布范围也有较大的影响, 较高的加热速率可以提高焦油品质, 减轻后续加工分离难度。赵树昌等^[27]采用毛细管分析仪考察了加热速率对焦油组成的影响, 结果表明快速加热得到焦油的组成比较简单, 馏分趋于向低沸点和高沸点两侧范围集中分布, 焦油中苯、简单酚含量较高, 杂酚含量较少, 焦油的芳化度高, 品质较好; 而慢加热得到的焦油组分复杂, 从低沸点到高沸点组分含量趋于均匀, 杂酚含量较多, 这是由于较高的升温速率有利用杂原子桥键断裂。

3.5 气体停留时间的影响

气体停留时间对低温煤热解产物的影响与温度、升温速率、载气气氛等相互关联。如果反应速率是化学反应控制, 则温度的影响占据主导地位, 如果考虑传热、传质等因素影响时, 则停留时间具有重要影响。

朱廷钰等^[28]在自制鼓泡流化床反应器上研究添加 CaO 后气体停留时间对煤热解过程的影响。研究发现在 $5 \sim 35 \text{ s}$ 停留时间段, 焦油产率随气体停留时间的延长先升高后降低, 存在最大值。这是由于气体停留时间延长一方面加剧了焦油的二次反应, 使焦油产率有降低趋势; 另一方面气体停留时间延长相当于降低了流化气速, 增大了焦油分压, 焦油分子不易扩散到氧化钙上, 减小了焦油与氧化钙的

二次反应, 使焦油产率有增大趋势, 二者共同作用的结果使焦油产率先增大后降低。朱子彬等^[29]在气流床反应器中考察了气体停留时间对褐煤快速加氢热解的影响, 结果表明, 在 $7 \sim 71 \text{ s}$ 随气体停留时间延长, 焦油产率降低, 焦油中轻质芳烃含量增加, 这是因为 H_2 停留时间的增加使焦油加氢二次反应能够有效进行, 焦油加氢产生三苯、三酚等轻质芳烃, 焦油产率降低, 轻质芳烃产率增加。

煤热解过程是连续反应的过程, 气体停留时间对热解焦油产率的影响取决于煤热解是否充分, 如果停留时间过短, 煤不充分彻底热解, 焦油未能完全析出, 焦油产率较低; 但如果热解充分, 继续增加停留时间则会使焦油发生二次反应, 使焦油产率降低。

3.6 热解气氛的影响

热解气氛分为惰性气氛、还原性气氛和氧化性气氛。由于煤样对热解气氛的反应性不同, 热解气氛会影响热解反应过程, 从而影响热解产物分布。

研究表明, 相对于惰性气氛热解, H_2 、 CH_4 、 CO 等还原性气氛热解一般有利于焦油产率和品质的提高, 而 O_2 、 CO_2 等氧化性气氛热解一般所得焦油产率较低^[30-31]。张晓方等^[32]研究表明: H_2 气氛能使焦油中酚羟基、羧基类化合物的含量升高而脂肪族化合物含量降低; CO 和 CH_4 气氛有利于焦油产率的提高, 其中 CH_4 的效果较为明显, 此外 CH_4 的存在能促进焦油中单环芳烃、脂肪族及酚羟基类化合物的生成。 CO 的存在则会使焦油挥发分降低, 显著降低焦油中脂肪类、单环芳烃类等物质的浓度。廖洪强等^[33]在固定床反应器对先锋褐煤热解, 发现 CH_4 和 CO 有利于改善焦油品质, 实现焦油的轻质化, 其中 CH_4 能够显著提高焦油中苯、甲苯、二甲苯 (BTX) 和萘等轻质组分的相对含量, 而 CO 能够抑制酚、甲酚、二甲酚 (PCX) 的二次分解, 提高焦油中 PCX 含量。相比较而言, 在增加热解焦油产率和改善焦油质量方面, 焦炉煤气中 CH_4 比 CO 作用更为明显。

另外, 关于 H_2 气氛对焦油产率的影响也存在相反的两结论, 研究报道^[34-35] H_2 热解气氛与惰性热解气氛相比, H_2 气氛有利于提高焦油产率。但有的研究表明 H_2 的引入反而降低了焦油产率^[36], 这是因为 H_2 对焦油产率的影响随反应器结构类型、煤加热速率等反应条件的变化而不同。煤是高分子化合物, 在加热至较高的温度时, 分子之间的桥键断裂生成大量自由基, 当采用固定床反应器且加热速率较慢时, 氢自由基的产生速率与煤热解生成

自由基和大分子碎片的速率相匹配,焦油产率增加;反之,当热解在输送状态下且加热速率较快时,煤热解生成自由基的速率较快,氢的供给难以匹配煤热解自由基的生成速率,加氢裂解作用占主导地位,导致焦油产率降低。

3.7 催化剂的影响

添加催化剂可能会改变或者促进煤的热分解反应,降低煤热解过程中的热解温度,提高热解转化率,有选择性地提高目标热解产物产率。煤热解催化剂的种类主要有碱金属和碱土金属、过渡金属化合物、天然矿石、沸石/分子筛及其混合催化剂或者复合催化剂。

雷玉^[37]发现天然矿石、金属或碱金属氧化物、过渡金属(Ni、Co、Mo)氧化物及其硫化物作为热解催化剂有助于提高煤热解焦油产率;而一些沸石、分子筛由于其独特的孔道结构,对煤热解过程中BTX具有很好的选择催化性能,适于作为煤热解制BTX的催化剂。邹献武等^[38]在喷动-载流床反应器中考察了过渡金属与沸石分子筛复合Co/ZSM-5催化剂对煤热解产物产率的影响,结果表明Co/ZSM-5分子筛催化剂能有效调控煤热解产物的分布,大幅提高了煤热解焦油中轻油组分,650℃时所得焦油中正己烷可溶物产率是原煤直接热解所得产率的两倍多,而其中的酚类、脂肪烃类和芳香烃类的产率与原煤直接热解时相比分别提高了203%、51%和78%。王兴栋等^[39]在两段式的固定床反应器中考察了半焦和半焦负载Co催化剂对府谷煤热解产物的影响,结果表明,半焦和半焦负载钴催化剂能够将焦油中沥青质转化为轻质组分,提高了焦油中轻质组分的含量。

邓靖等^[40]研究了一种固体热载体工艺与煤催化热解相结合的路径,以橄榄石和橄榄石负载Co金属化合物为固体热载体,快速催化褐煤热解,结果表明:橄榄石负载Co热载体能促进焦油中重质组分转化为轻质焦油和热解气,提高焦油中轻油、酚油和萘油等轻质组分含量,改善焦油品质。

4 提高焦油产率和品质的方法

1) 煤样和反应器的选取。一般而言,随煤化程度增加,焦油产率降低,焦油中酸性组分等轻质组分含量降低。对于以生产焦油为主的低温热解而言,可选择变质程度较低、挥发分较高的煤样如长焰煤、褐煤等作为优选煤种。

粒径主要影响传热和传质,小粒径的煤样热解所得焦油产率相对较高。反应器结构形式影响焦油产率和品质,以流化床为代表的快速热解反应器传热传质效率高,热解焦油的二次裂解反应少,焦油产率和轻油产率相对较高,是低温煤热解较为理想的反应器。而固定床热解反应器通过改良也可有效提高焦油产率和品质。曾令鹏等^[41]利用两段固定床对三层床煤依次分级热解,揭示了在多层床反应器中,各床层之间的中低温热解存在相互作用,床层之间通过富H₂气氛的加氢热解和半焦的原位催化提质协同作用,可以提高热解焦油中轻质组分含量,改善热解油气品质。

由于不同反应器适用的煤粒径不同,针对不同粒径煤种,应该选用与之配套的反应器进行分级热解利用:对于小粒径的粉煤,可选用输送床、气流床、流化床等热解反应器,热解效率较高,所得焦油产率较高,但焦油中含尘量高,因此要开发高效的热解油气除尘净化系统,如电除尘器,陶瓷管过滤器,金属间化合物过滤器等,使焦油中粉尘量得到有效控制;对于中等粒径的粒煤,可选用回转炉、带式炉等反应器,由于为固定床反应器,粉尘含量较少,较易除去;而对于大粒径的块煤,可采用方形炉热解。

2) 热解操作条件的优化。煤热解是非常复杂的物理化学变化过程,热解工艺条件对热解产物煤焦油产率和组成有很大影响。其中温度是一个重要的外在因素,其不仅影响生成初级分解产物的反应,而且影响生成挥发分的二次反应,热解温度为500~600℃时,热解所得焦油产率和品质都较好;而压力、升温速率、气体停留时间等对热解的影响,一般认为是由于二次反应造成的,对于非加氢热解反应,为加快焦油在煤粒中的外扩散速率,减少焦油的二次裂解,应采用低压、较高的升温速率和较短的停留时间。此外,在煤热解前对原煤进行适当的预处理也可提高焦油产率和品质,如用强极性供氢有机溶剂对煤进行溶胀处理,能够有效提高煤自身氢成分的利用率,扩大煤的微孔结构,提高热解焦油产率和品质。

3) 引入加氢催化热解。与惰性气氛相比,H₂、CH₄、CO气氛有利用提高焦油产率,实现焦油的轻质化。但对于催化加氢热解,考虑到热解自由基的形成速率和加氢反应速率之间的匹配性,加热速率不宜过高。

除热解气氛外,催化热解也是提高焦油产率和

品质的一个重要途径,通过金属与分子筛等复合制备双功能或多能催化剂对于同时提高焦油产率和品质具有重要意义。

5 结 语

煤焦油是低温煤热解的重要目标产物,煤焦油产率和品质是煤热解工艺中备受关注的一项重要指标。结合国内外相关研究进展,系统分析了低温煤热解焦油产率和品质的影响因素,提出了提高焦油产率和品质的一些建议。认为低温煤热解焦油产率和品质的影响因素众多,包括原煤性质和热解工艺条件,但每个影响因素不是独立作用,而是众多因素共同作用的过程,因此要提高焦油产率和品质可以从煤种和热解反应器的选择、热解工艺条件的优化和引入加氢催化热解等方面综合考虑。

参考文献:

- [1] 高晋生. 煤热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] Hanson S, Patrick J W, Walker A. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification[J]. Fuel, 2002, 81(5): 531-537.
- [3] Xiong R, Dong L, Yu J *et al.* Fundamentals of coal topping gasification: characterization of pyrolysis topping in a fluidized bed reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8): 810-817.
- [4] 罗进成. 中国西部五种典型煤的热解及催化加氢热解行为热重研究[D]. 西安: 西北大学, 2008.
- [5] 朱学栋, 朱子彬, 朱学余, 等. 煤化程度和升温速率对热解分解影响的研究[J]. 煤炭转化, 1999, 22(2): 43-47.
- [6] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [7] 黄世平. 中国西部弱还原性煤热解与加氢热解性质研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [8] Seewald J S, Eglinton L B, One Y. An experimental study of organic-inorganic interactions during vitrinite maturation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(9): 1577-1591.
- [9] 张军, 袁建伟, 徐益谦. 矿物质对煤粉热解的影响[J]. 燃烧科学与技术, 1998, 4(1): 64-68.
- [10] 崔丽杰, 姚建中, 林伟刚. 喷动-载流床中粒径对内蒙霍林河褐煤快速热解产物的影响[J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 104-108.
- [11] Miura K, Mae K, Sakurada K *et al.* Flash pyrolysis of coal following thermal pretreatment at low-temperature[J]. Energy Fuels, 1992, 6(1): 16-21.
- [12] Zeng C, Wu H, Hayashi J J *et al.* Effects of thermal pretreatment in helium on the pyrolysis behaviour of Loy Yang brown coal[J]. Fuel, 2005, 84(12/13): 1586-1592.
- [13] 刘劲松, 冯杰, 李凡, 等. 溶胀作用在煤结构与热解研究中的应用[J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 1-5.
- [14] Kazuyoshi A, Masaya K. Coal swelling using binary mixtures containing tetrahydroquinoline[J]. Energy & Fuels, 1989, 3(1): 55-59.
- [15] 余振杰. 中低阶煤热解及热解煤焦油的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [16] Tyler R J. Flash pyrolysis of coals: devolatilization of bituminous coals in a small fluidized-bed reactor[J]. Fuel, 1980, 59(4): 218-226.
- [17] 何国锋, 戴和武, 金嘉璐, 等. 低温热解煤焦油产率、组成性质与热解温度的关系[J]. 煤炭学报, 1994, 19(6): 591-597.
- [18] Xu W C, Tomita A. Effect of temperature on the flash Pyrolysis of various coals[J]. Fuel, 1987, 66(5): 632-636.
- [19] Wall T F, Liu G, Wu H *et al.* The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2002, 28(5): 405-433.
- [20] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [21] Unger P E, Suuberg E M. Molecular weight distributions of tars produced by flash pyrolysis of coals[J]. Fuel, 1984, 63(4): 606-611.
- [22] Cor J, Manton N, Mul G *et al.* An experimental facility for the study of coal pyrolysis at 10 atmospheres[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3): 692-700.
- [23] Niksa S, Liu G, Hurt R H. Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures: Part I. Devolatilization and char oxidation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29(5): 425-477.
- [24] 熊源泉, 刘前鑫, 章明耀. 加压条件下煤热解反应动力学的实验研究[J]. 热能动力工程, 1997, 12(3): 77-81.
- [25] 陈皓侃, 李保庆, 张碧江. 反应条件对煤加氢热解产物分布的影响[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(1): 49-54.
- [26] Suuberg E M, Unger P E, Larsen J W. Relation between tar and extractable formation and crosslinking during coal pyrolysis[J]. Energy Fuels, 1987, 1(3): 305-308.
- [27] 赵树昌, 刘桂香, 董振温, 等. 舒兰褐煤快速热解过程温度对焦油化学组成的影响[J]. 大连工学院学报, 1982, 21(4): 103-109.
- [28] 朱廷钰, 肖云汉, 王洋. 煤热解过程气体停留时间的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(3): 307-310.
- [29] 朱子彬, 王欣荣, 马智华, 等. 煤快速热解获得液态烃和气体烃的研究(III): 气体停留时间的考察[J]. 化工学报, 1995, 46(6): 710-716.
- [30] 钟梅, 马凤云. 不同气氛下煤连续热解产物的分配规律及产品品质分析[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(12): 1427-1436.
- [31] Zeng X, Wang Y, Yu J *et al.* Coal pyrolysis in a fluidized bed for adapting to a two-stage gasification process[J]. Energy Fuels, 2011, 25(3): 1092-1098.
- [32] 张晓方, 金玲, 熊燃, 等. 热分解气氛对流化床煤热解制油的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2299-2307.

(下转第86页)

灰熔融特征温度是判别层燃炉灰渣黏结的指标。其中软化温度与生物质颗粒燃料结渣特性密切相关,是预测炉内结渣倾向的常用指标^[15]:① ST 大于 $1390\text{ }^{\circ}\text{C}$,生物质颗粒燃料不结渣。② ST 在 $1260\sim 1389\text{ }^{\circ}\text{C}$,生物质颗粒燃料中等结渣。③ ST 小于 $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$,生物质颗粒燃料严重结渣。

表2给出了4种生物质颗粒燃烧的灰熔融参数,落叶松 $ST=1392\text{ }^{\circ}\text{C}$,由此推测落叶松具有不结渣特性;棉秆 $ST=1262\text{ }^{\circ}\text{C}$,由此推测棉秆具有中等结渣特性;红松 $ST=1196\text{ }^{\circ}\text{C}$,玉米秸秆 $ST=1212\text{ }^{\circ}\text{C}$,由此推测红松与玉米秸秆具有严重结渣特性。

灰熔融特征温度只是判别生物质颗粒结渣特性的一个指标,判定结渣的分辨率和准确率都不高,要更为准确地预测生物质燃料是否结渣,还要结合其他的判别指标运用数学方法进行综合分析和判断。

3 结 论

1) 林木基与秸秆基生物质颗粒燃料燃烧所需的点火时间与燃料的水分、挥发分及灰分密切相关。水分越低、挥发分越高、灰分越低,所需点火时间越短。

2) 运行阶段,鼓风机全速运行,林木基与秸秆基生物质颗粒能够充分燃烧,温度不断升高,燃烧逐渐稳定, CO 排放浓度达到最小。

3) 林木基与秸秆基生物质颗粒燃烧烟气中 NO_x 的排放浓度均低于国家标准。在低于 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,烟气中 NO_x 的N元素主要是来自于燃料,因此N含量高的生物质颗粒,其燃烧后生成的 NO_x 排放质量浓度相对较高。

4) 林木基与秸秆基生物质颗粒燃料的灰熔融特征表征了其结渣特性,生物质颗粒燃料的软化温

度越高,则对应的结渣率越低。如果生物质颗粒的软化温度在 $1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,该燃料不会发生结渣。

参考文献:

- [1] 任敏娜,崔永章,李 晓,等.八种生物质颗粒燃烧特征分析[J].山东建筑大学学报,2012,27(3):298-301.
- [2] 王翠苹,李定凯,王凤印,等.生物质成型颗粒燃料燃烧特性的试验研究[J].农业工程学报,2006,22(10):174-177.
- [3] 姚宗路,赵立欣,Ronnback M,等.生物质颗粒燃料特性及其对燃烧的影响分析[J].农业工程学报,2010,41(10):97-102.
- [4] 田宜水,孟海波.农作物秸秆开发利用技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [5] Margaret K, Mann Pamela L, Spath. Life cycle assessment of a biomass gasification combined-cycle power system[M]. 戴 林,王革华,占增安,译,贡光禹,校.北京:中国环境科学出版社,2000.
- [6] 戴文仪.生物质颗粒燃料燃烧特性及燃烧动力学实验研究[D].长春:吉林大学,2008.
- [7] 袁艳文,林 聪,赵立欣,等.生物质固体成型燃料抗结渣研究进展[J].可再生能源,2009(5):54-57.
- [8] 矫振伟,赵武子,王瀚平,等.混合生物质颗粒燃料的燃烧特性[J].可再生能源,2012,30(6):77-81.
- [9] Gilbe C, Öhman M, Lindström E, et al. Slagging characteristics during residential combustion of biomass pellets[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(5):3536-3543.
- [10] Juan F González, Carmen M González-García, Antonio Ramiro, et al. Use of energy crops for domestic heating with a mural boiler[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(8):717-726.
- [11] 罗 娟,侯书林,赵立欣,等.生物质颗粒燃料燃烧设备的研究进展[J].可再生能源,2009(6):90-95.
- [12] 罗 娟,侯书林,赵立欣,等.典型生物质颗粒燃料燃烧特性试验[J].农业工程学报,2010,26(5):220-226.
- [13] 李桂荣.生物质与煤混合燃烧成灰特性研究[D].沈阳:沈阳航空工业学院,2009.
- [14] 叶贻杰.生物质灰特性及其结渣机理的研究[D].武汉:华中科技大学,2007.
- [15] 罗小金.生物质颗粒燃料燃烧的试验特性[D].长春:吉林大学,2008.
- [33] 廖洪强,李保庆,张碧江,等.煤焦炉气共热解特性研究IV:甲烷和一氧化碳对热解的影响[J].燃料化学学报,1998,26(1):13-17.
- [34] 孙庆雷,李 文,陈浩侃,等.神木煤显微组分热解和加氢热解的焦油组成[J].燃料化学学报,2005,33(4):413-415.
- [35] Braekman - danheux C, Cyprès R, Fontana A, et al. Coal hydromethanolysis with coke-oven gas: 2. Influence of the coke-oven gas components on pyrolysis yields[J]. Fuel, 1995, 74(1):17-19.
- [36] Zhang X F, Dong L, Zhang J W, et al. Coal pyrolysis in a fluidized bed reactor simulating the process conditions of coal topping in CFB boiler[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1):241-250.
- [37] 雷 玉.神府煤在不同气氛下的催化热解反应性研究[D].西安:西安科技大学,2010.
- [38] 邹献武,姚建中,杨学民,等.喷动-载流床中Co/ZSM-5分子筛催化剂对煤热解的催化作用[J].过程工程学报,2007,7(6):1107-1112.
- [39] 王兴栋,韩江则,陆江银,等.半焦基催化剂裂解煤热解产物提高油气品质[J].化工学报,2012,63(12):3897-3905.
- [40] 邓 靖,李文英,李晓红,等.橄榄石基固体热载体影响褐煤热解产物分布的分析[J].燃料化学学报,2013,41(8):937-942.
- [41] 曾令鹏,谢放华,韩江则,等.多层床煤热解提高油气品质的机理研究[J].煤炭转化,2014,37(1):55-64.

(上接第82页)