

热解温度对低阶煤热解性能影响研究

商铁成^{1 2 3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院 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: 为获得高品质高产率热解油气,以榆林长焰煤为研究对象,采用1 kg/h外热式回转炉,研究不同热解温度下榆林长焰煤的产品产率、半焦强度及煤焦油品质。结果表明:随着热解温度的升高,榆林煤裂解程度加深,有机质剧烈分解,气体、液体产物不断析出,半焦产率下降,煤气产率增加;热解水量受温度影响不大,仅随温度升高略有增加。随热解温度升高,榆林煤热解半焦结构强度和半焦微孔均增大,温度越高,气孔结构越发达。煤焦油中脂肪族和芳香族含量与热解温度成正比,极性物含量与热解温度成反比。长焰煤适宜热解温度为600℃,此时煤焦油产率达到极大值8.66%,为格金焦油产率的79.5%;半焦结构强度在78%以上,煤焦油中脂肪族和芳香族含量在50%以上,极性物含量32.9%,族组成较为理想。

关键词: 低阶煤;热解温度;煤焦油;族组成;结构强度;外热式回转炉

中图分类号: TQ523; TD849 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)06-0028-04

Influence of temperature on pyrolysis properties of low rank coal

SHANG Tiecheng^{1 2 3}

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

Abstract: In order to get high quality and yield coal tar, taking Yulin long flame coal as research object, the paper investigated the products yield, char strength and coal tar properties under different pyrolysis temperature using 1 kg/h external heated rotary furnace. The results showed that, the rising temperature aggravated the pyrolysis, the gas and liquid products yield increased, the char yield decreased. With the rise of temperature, the yield of water yield increased slightly, the char structural strength and aperture also raised. The higher the temperature, the better-developed pore structure. The aliphatic and aromatic content were proportional to the temperature, while the polar composition was inversely proportional to the temperature. The optimum pyrolysis temperature was 600 °C for long flame coal, the maximum coal tar yield was 8.66%, which was 79.5% of Gray-King yield. The semi-coke strength was greater than 78% when the polar composition was 32.9% and the aliphatic and aromatic content was more than 50%.

Key words: low rank coal; pyrolysis temperature; coal tar; group composition; structural strength; external heated rotary furnace

0 引 言

褐煤、长焰煤、不黏煤等低阶煤约占中国煤炭资源储量的55%以上,目前,低阶煤主要作为工业锅炉、电厂燃烧使用。随着国内对气体燃料、煤焦油等产品需求与日俱增,开发有效利用低阶煤热解(干

馏)技术,提取高价值气液产品,对实现煤炭资源利用最大化、优化中国能源结构、减少环境污染、提高经济效益意义重大。国内外学者开展了大量煤热解技术研发工作,国外典型技术有德国鲁奇公司的移动床Lurgi-Ruhr技术,苏联的ETCH粉煤快速热解技术^[1-3]、美国油页岩公司的回转炉热解Toscoal技

收稿日期:2014-06-10;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.007

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1361122)

作者简介:商铁成(1980—),男,河北徐水人,工程师,从事煤炭焦化、热解等方面研究工作。E-mail:8102235@qq.com

引用格式:商铁成.热解温度对低阶煤热解性能影响研究[J].洁净煤技术,2014,20(6):28-31.

SHANG Tiecheng. Influence of temperature on pyrolysis properties of low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 28-31.

术、处理粉煤的多级流化床 COED(Char Oil Energy Development) 技术、壳牌采矿公司的 Encoal 温和气化^[4-6]等技术, 这些技术大都具有中试或工业化规模的能力。中国研究者开发了气体热载体直立炉工艺、固体热载体快速热解(DG) 技术、多段回转炉(MRF) 热解技术^[7]、柯林斯达带式炉改性技术、循环流化床“煤拔头”工艺、神华模块化固体热载体技术^[8-10]、神雾蓄热式无热载体旋转床热解技术、北京国电富通烟气加热移动床干馏技术^[11-13]等。这些技术虽取得一定进展, 但生产中仍无法完全达到高品质、高产率热解油气^[14-15]的技术要求。因此, 迫切需深入研究各因素对煤炭热解产品产率及品质的影响, 其中尤以热解温度为重。笔者以榆林长焰

煤为实验原料, 采用 1 kg/h 外热式回转炉, 研究不同热解温度下榆林长焰煤的产品产率、半焦强度及煤焦油品质, 以获得最佳热解温度, 为热解高品质高产率油气资源提供理论支持, 为工业化应用奠定基础。

1 实验条件

1.1 原煤性质

实验以榆林煤为研究对象, 煤质分析见表 1。由表 1 可知, 榆林煤变质程度较低, 挥发分较高, 属长焰煤; 同时该煤为单一煤层煤, 具有低灰、低硫、高热值的特点。元素组成中碳含量较高, 为 82.60%。格金产率中焦油产率高, 为 10.90%, 是优良的热解用煤。

表 1 榆林煤煤质分析

工业分析 / %			元素分析 / %					$Q_{gr, ad} /$	格金产率 / %			最大镜质组
M_{ad}	A_d	V_{daf}	$w(S_{t, d})$	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(O_{daf})$	$w(N_{daf})$	$(MJ \cdot kg^{-1})$	半焦	热解水	焦油	反射率 / %
5.20	6.20	40.90	0.36	82.60	4.80	11.30	1.00	29.30	63.10	9.10	10.90	0.535

1.2 实验装置

实验采用自主研发的 1 kg/h 外热式回转炉。外热式回转炉热解装置由 3 台回转炉组成, 即干燥炉、干馏炉和熄焦炉, 其工艺流程如图 1 所示。

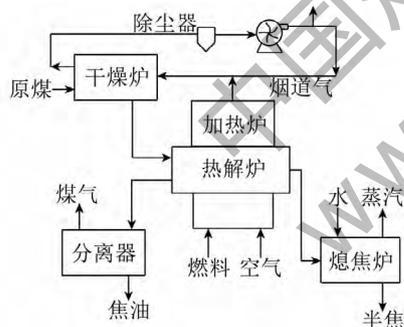


图 1 外热式回转炉热解工艺流程

制备好的原料煤(3~20 mm) 进入干燥炉内干燥, 脱除大部分水分; 干燥后煤样进入热解炉内, 热解炉采用外热式加热, 热解温度可控, 最高温度可达 1300 °C; 热解后的半焦进入旋转熄焦炉冷却, 同时回收煤焦油和煤气。辅助设施包括备煤、煤气净化、筛焦、焦油分离储存等工段。该热解技术自 20 世纪 90 年代开始研发, 已在内蒙古海拉尔建成 2 万 t/a 中试装置。

1.3 实验方法

采用城市天然气为热源, 天然气低位发热量为

34.50 MJ/m³。根据天然气输送速率和加热炉内特殊内构件调控热解炉内温度, 研究热解温度对热解产品产率和品质的影响。

1) 热解温度对产品产率的影响。将榆林煤破碎, 筛出 3~20 mm 煤样作为实验用煤, 煤在热解炉内停留时间为 30 min, 热解温度分别为 500、550、600、650 和 700 °C。热半焦采用湿法熄焦, 荒煤气冷凝后得到煤焦油和煤气, 并计算各产品产率。

2) 热解温度对半焦强度的影响。对不同热解温度下得到的半焦进行结构强度和显微结构检测, 研究温度对半焦强度的影响。结构强度测试方法为: 取粒径 3~5 mm 半焦样品 50 mg, 称重后放入结构强度管内, 同时加入 5 个 $\phi 15$ mm 钢球, 以转速 25 r/min 旋转 40 min 后取出筛分。以粒级大于 1 mm 质量分数为指标, 平行实验误差 $\leq 3.0\%$ 。半焦显微结构采用德国蔡司 Axioskop 40 A Pol 研究级反射偏光显微镜检测。

3) 热解温度对煤焦油品质的影响。对不同热解温度下得到的煤焦油, 进行柱色谱分离。焦油样品首先经过索式抽提, 然后进行柱色谱分离。洗脱液分别采用环己烷、苯、甲醇 3 种溶剂, 对脂肪族、芳香族、极性物进行分析。

脂肪族化合物分析条件: 柱温 60 °C (保持 5 min), 然后以 5 °C/min 升温速率加热到 280 °C, 在

此温度下保持30 min,质谱检测器温度260℃,进样器温度260℃,尾吹气27 mL/min,载气为氦气1 mL/min,分流比30:1,进样量1 μL。

芳香族化合物分析条件:柱温70℃(保持2 min),然后以4℃/min升温速率加热到280℃,在此温度下保持30 min,质谱检测器温度260℃,进样器温度260℃,尾吹气27 mL/min,载气为氦气1 mL/min,分流比30:1,进样量1 μL。

极性物分析条件:柱温70℃(保持5 min),然后以4℃/min升温速率加热到280℃,在此温度下保持20 min,质谱检测器温度260℃,进样器温度260℃,尾吹气27 mL/min,载气为氦气1 mL/min,分流比30:1,进样量1 μL。

2 实验结果

2.1 热解温度对产品产率的影响

温度是影响煤炭热解的重要因素之一,不仅影响生成初级分解产物的反应,也影响生成挥发分的二次反应。在不同温度下对榆林煤进行热解,热解后所得产品产率如图2所示。

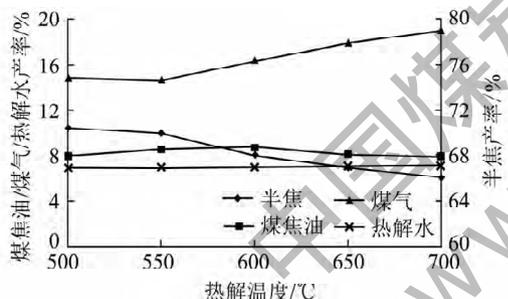


图2 热解温度对榆林煤热解产品产率的影响

由图2可知,煤热解过程中,随着热解温度的升高,煤裂解程度加深,有机质剧烈分解,气体、液体产物不断析出,故半焦产率下降,煤气产率增加。当液体产物产生速度与二次裂解速度相等时,煤焦油产率达到最大。当温度达到600℃时,煤焦油产率达到最大值8.66%,此时煤焦油产率达到格金焦油产率的79.5%。继续增加热解温度,造成二次裂解速率大于液体产率时,煤焦油产率下降。

热解水量受温度影响不大,仅随温度升高略有增加,这可能是由于温度升高,造成二次裂解反应加剧,析出的羟基与氢原子结合导致。但由于此时羟基析出量一般较少,故热解水增加量不大。

2.2 热解温度对半焦强度的影响

对榆林煤不同热解温度下得到的半焦进行结构

强度测试,结果如图3所示。由图3可知,榆林半焦结构强度较好,均在70%以上。随着热解温度的升高,半焦结构强度明显增加,热解温度600℃时得到的半焦结构强度达到78%以上,以后随着热解温度的增加,半焦结构强度增幅不大。

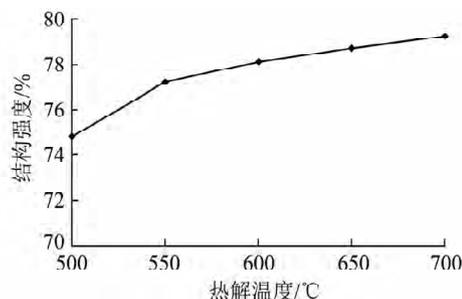


图3 热解温度对榆林煤半焦结构强度的影响

不同热解温度下半焦表面形态结构如图4所示。由图4可知,热解温度为600℃时,榆林半焦中具有一定分散且不规则的微孔结构;随着热解温度的升高,半焦微孔结构逐渐增大,温度达到650和700℃时,半焦微孔结构较发达。

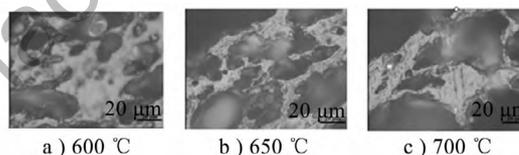


图4 不同热解温度下半焦表面形态结构

2.3 热解温度对煤焦油性质的影响

热解温度对煤焦油族组成的影响如图5所示。由图5可知,煤焦油中脂肪族和芳香族含量与热解温度成正比,极性物含量与热解温度成反比。500℃时,脂肪族、芳香族质量分数约40%,极性物约54.6%;温度达到700℃时,脂肪族和芳香族质量分数达到60%以上,极性物仅为30%,说明极性物在高温下易分解。热解温度600℃时,脂肪族和芳香族质量分数在50%以上,极性物约32.9%,族组成

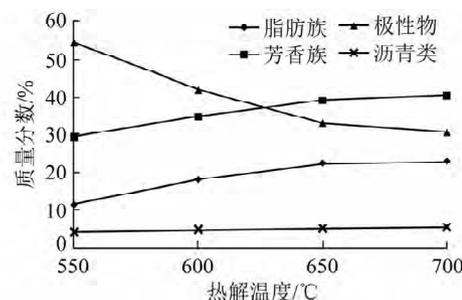


图5 热解温度对煤焦油族组成的影响

较为理想。

脂肪族物质主要指烷烃和烯烃,也包含少量脂环化合物等。随热解温度的升高,脂肪族物质含量不断增加,说明热解初期,煤中烷烃、烯烃随温度升高最先析出,600℃后,脂肪族物质析出量增加不大。600℃下煤焦油脂肪族含有44种化合物,其中直链烷烃26种、环烷烃4种、烯烃12种、其他2种。芳香族化合物主要包括芳香烃及其衍生物,也包括一些多环芳烃和含N、S的杂环物质,如萘、茚、联苯、吡啶、喹啉、噻吩等。与脂肪族类似,随热解温度升高芳香族物质含量增加,同样在600℃以后增加趋缓。600℃下煤焦油芳香族含有76种化合物,其中芳香烃41种、含氧化合物13种、含氮化合物22种。随热解温度升高极性物含量下降较明显,说明高温有利于极性官能团分解。600℃下煤焦油极性物含有45种化合物,其中含氧化合物16种、含氮化合物26种、其他3种。

3 结 论

1) 榆林煤采用外热式回转炉热解效果良好。榆林煤适宜热解温度为600℃,此时所得煤焦油产率达到极大值8.66%,为格金焦油产率的79.5%。

2) 榆林煤热解半焦结构强度随热解温度升高而增大,600℃时,半焦结构强度在78%以上。半焦微孔随热解温度升高而增大,温度越高,气孔结构越发达。

3) 煤焦油中脂肪族和芳香族含量与热解温度成正比,极性物含量与热解温度成反比。500℃时,脂肪族、芳香族质量分数约40%,极性物约54.6%;温度达到700℃时,脂肪族和芳香族质量分数达到60%以上,极性物仅为30%,说明极性物在高温下易分解;热解温度600℃时,脂肪族和芳香族质量分数在50%以上,极性物约32.9%,族组成较为理想。

参考文献:

- [1] 郭树才. 煤化学工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 88 - 126.
- [2] 杜铭华, 戴和武, 俞珠峰, 等. MRF 年轻煤温和气化(热解)工艺[J]. 洁净煤技术, 1995, 1(2): 30 - 33.
- [3] Atwood M T, Schulman B L. Toscoal process dash pyrolysis of western coals and lignites for char and oil production[J]. Preprints of Papers American Chemical Society Division of Fuel Chemical, 1977, 22(2): 233 - 252.
- [4] 马国君, 戴和武, 杜铭华, 等. 神木煤回转炉热解实验研究[J]. 煤炭科学技术, 1994, 22(11): 37 - 39.
- [5] Encoal Corporation, Rosebud SynCoal Partnership. Clean technology: upgrading of low - rank coals [R]. Washington: the United States Department of Energy, 1997.
- [6] 周仕学, 戴和武, 杜铭华, 等. 年轻煤内热式回转炉热解试验研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 1997(1): 21 - 23.
- [7] 王利斌, 商铁成, 裴贤丰, 等. 低阶煤内热式滚动床清洁热解提油方法: 中国, CN101580727A [P]. 2009 - 11 - 18.
- [8] 周仕学, 戴和武, 曲思建, 等. 褐煤内热式回转炉温和气化的研究[J]. 洁净煤技术, 1998, 4(2): 37 - 39.
- [9] 付东升, 郑化安, 杨 阳, 等. 固体热载体热解焦粉成型工艺及性能研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 44 - 46, 50.
- [10] 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.
- [11] 朱海月. 小粒径低阶煤低温热解研究进展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 79 - 82.
- [12] 徐振刚. 日本的煤炭快速热解技术[J]. 洁净煤技术, 2001, 7(1): 48 - 51, 56.
- [13] 王 雄, 周文权, 李 辉. 中低温煤焦油的综合利用[J]. 环境工程, 1994, 12(3): 63 - 64.
- [14] 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.
- [15] Zhang Mengdie, Wang Ze, Zhang Xiwen *et al.* Experimental study on fast pyrolysis of bituminous coals by solid heat carrier at low temperature[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(3): 530 - 535.

(上接第108页)

- [10] Shigapov A N, Graham G W, Maccabe R W *et al.* The preparation of high - surface - area cordierite monolith by acid treatment[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 182(1): 137 - 146.
- [11] Alifanti M, Kirchnerova J, Delmon B. Methane and propane combustion over lanthanum transition - metal perovskites: role of oxygen mobility[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 262(2): 167 - 176.
- [12] Kaddouri A, Gelin P, Dupont N. Methane catalytic combustion over La - Ce - O - perovskite prepared using dielectric heating[J]. Catalysis communications, 2009, 10(7): 1085 - 1089.
- [13] Gao Z M, Wang R Y. Catalytic activity for methane combustion of the perovskite - type $La_{1-x}Sr_xO_{3-\delta}$ oxide prepared by the urea decomposition method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 98(3/4): 147 - 153.
- [14] Fabbri L, Rossetti I, Forni L. La_2O_3 as primer for supporting $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ on cordieritic honeycombs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56(3): 221 - 227.
- [15] 李 游. 整体式 SCR 蜂窝型催化剂的制备工艺及性能评价[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 34 - 45.
- [16] 雷 泽, 孙 义, 韩敏芳, 等. $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ 催化剂的制备、表征及甲烷催化燃烧性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(9): 2129 - 2134.