

# 高变质褐煤的干馏热解试验研究

赵家云 赵跃武

(昆明煤炭科学研究所,云南昆明 650041)

**摘要:** 分析了云南 2 种高变质褐煤的基本性质,确定干馏入炉褐煤粒度为 6 ~ 25 mm。采用外热式干馏工艺,对试验褐煤进行热解改质加工研究。结果表明:煤样 1 和煤样 2 半焦、煤气、焦油和热解水的平均产率分别为 49.42%、51.38%; 13.20%、15.36%; 8.56%、8.10%; 24.18%、23.27%。随干馏终温的升高,干煤气产率增加较多,可燃成分 CO 和 CH<sub>4</sub> 降低, H<sub>2</sub> 则反之。2 个煤样的煤气热值基本保持在 14 ~ 15 MJ/m<sup>3</sup>。干馏终温为 800 °C 时,生产的半焦性能较好,且煤样 1 的热解性能指标明显优于煤样 2。煤样 1 具有低硫、高发热量、高比电阻、气孔发达、反应活性大、灰分及含铝量低等特点,干馏产物可作为电炉冶炼的炭质还原剂;煤样 2 除灰分偏高外,其余质量指标均与煤样 1 相似,其半焦可用作水泥、制糖、烤烟等领域的烟煤替代燃料。

**关键词:** 高变质褐煤; 干馏; 热解; 半焦; 发热量

中图分类号: TD849; TQ522

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)03-0046-04

## Semi-coking experiment on high rank lignite

ZHAO Jiayun ZHAO Yuewu

(Kunming Institute of Coal Science, Kunming 650041, China)

**Abstract:** Through semi-coking experiments, analyse the basic properties of two kinds of high rank lignite from Yunnan Province. Determine the particle size of lignite in distillation zone range from 6mm to 25 mm. Investigate the pyrolysis characteristics of lignite by external heating devolatilization. The results show that for lignite sample I, the productive rate of semi-coke, tar, gas and thermal-water reach up to 49.42 percent, 13.20 percent, 8.56 percent and 24.18 percent. For lignite sample II, they are 51.38 percent, 15.36 percent, 8.10 percent, 23.27 percent. The higher the end devolatilization temperature, the greater the productive rate of dry gas and H<sub>2</sub>, while the yield of CO and CH<sub>4</sub> is just the opposite. The calorific value of gas of these two samples generally remain at 14 MJ/m<sup>3</sup> to 15 MJ/m<sup>3</sup>. At 800 °C coking temperature, the characteristics of semi-coke are comparatively good. The devolatilization index of sample I is much better than that of sample II. The results show that, the semi-coke sample I has a series of advantages such as high calorific value, specific resistance, reactivity, well-developed porosity and low sulphur, ash content and aluminum-bearing, which can be used as carbon reductant for metallurgical electric furnace. The semi-coke sample II has similar quality index as the sample I except higher ash content, and can be substituted for bituminite in the field of cement making, sugar refinery, flue-cured tobacco.

**Key words:** high rank lignite; devolatilization; pyrolysis; semi-coke; calorific value

收稿日期: 2012-12-21 责任编辑: 白娅娜

作者简介: 赵家云(1959—)男,云南昆明人,1986年毕业于中国矿业大学北京研究生部,工学硕士,煤化工高级工程师,主要从事煤化工研究工作。

引用格式: 赵家云,赵跃武.高变质褐煤的干馏热解试验研究[J].洁净煤技术,2013,19(3):46-49.

## 0 引言

中国褐煤资源丰富,已探明储量 1303 亿 t,占全国煤炭储量的 13%<sup>[1-2]</sup>。云南省褐煤储量占全省煤炭储量的 77%,且大部分为露天开采<sup>[3]</sup>。目前褐煤的利用途径主要有发电、快速热解、气化、液化、干馏以及作为原料用于提取腐植酸、褐煤蜡和制作炭质吸附剂等<sup>[4]</sup>。

褐煤半焦是褐煤中温干馏的产物,其活性好、比电阻高、气孔发达,是冶金电炉的优质用焦,也可

作为糖厂、水泥厂、烤烟房、民用等领域烟煤、无烟煤的代用品<sup>[5-6]</sup>。高变质褐煤是指变质程度较高,水分相对较低的褐煤,用其生产半焦具有干馏热效率高、煤料来源广及价格低廉等优势,因此,本文选用云南褐煤进行干馏热解试验研究。

## 1 原料煤的基本性质

选用云南的 2 种高变质褐煤(分别称为煤样 1 和煤样 2)作为原料煤,煤样的基本性质见表 1~表 3。

表 1 2 种煤样不同粒级的水分和灰分

粒级/mm	煤样 1			煤样 2		
	产率/%	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	产率/%	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$
-5	15.18	16.45	14.04	8.58	16.16	27.47
5~13	8.40	15.62	11.53	6.43	13.58	21.63
13~25	14.73	12.11	12.64	14.00	15.60	22.12
+25	61.69	11.29	8.53	70.99	14.41	27.13
合计	100.00	12.56	10.22	100.00	14.67	26.10

表 2 2 种煤样工业分析和元素分析

样品	$M_t$	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	$FC_{ad}$	$\omega(S_{t,d})$	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$
煤样 1	21.15	16.99	10.98	47.89	36.69	0.84	53.36	3.76
煤样 2	21.13	16.86	26.19	52.09	24.98	1.59	43.94	2.92

表 3 2 种煤样热值分析

样品	$Q_{b,ad}$	$Q_{ar,net}$	$Q_{ar,gr}$
煤样 1	21.77	19.27	20.61
煤样 2	18.16	15.95	17.11

由表 1 可知,随着煤样粒度的增加,煤样 1 的灰分明显降低,煤样 2 的灰分先降低后增加。由表 2 可知,2 种煤样的  $M_t$ 、 $M_{ad}$  差别不大,但煤样 1 的灰分明显低于煤样 2,仅是煤样 2 的 42%。由表 3 可知,煤样 1 的热值高于煤样 2,与煤样的工业分析结果相一致。

煤干馏热解试验中,灰分将 100% 残留在半焦成品中,从而导致半焦灰分与原煤相比有所增加<sup>[7]</sup>。因此,为避免半焦灰分过高,干馏入炉褐煤粒度不宜过低<sup>[8]</sup>。根据筛分试验和工业分析确定干馏入炉褐煤粒度为 6~25 mm。

## 2 干馏试验

### 2.1 试验条件

采用外热式干馏工艺,加热方式为电阻丝加热,采用的试验条件为:干馏时间 8 h,升温速度

3~5 °C/min,干馏终温分别以煤样中心温度达到 600、700、800 °C 为准;入炉煤样粒度为 6~25 mm,质量为 750 g。

焦油收集采用四段冷却加棉过滤器,利用湿式流量计记录干馏煤气量。

### 2.2 试验方法

将合格煤样放入干馏反应器中,通电加热干馏煤样,按试验设定的加热速度,用控温仪调节加热电压。在达到指定的干馏终温后,固定给定电压,恒温至所需的干馏时间。

干馏过程中产生的热解气由干馏炉上部导出。引出的气体产物在通过空气冷却器时,水分和大部分重质焦油被冷凝回收。剩余气体产物流经水冷却器时回收了大部分焦油和少量水分。此后,热解气被冰冷却器和冰盐冷却器继续冷却,其所含的轻质焦油被冷凝下来。最后,通过棉过滤器过滤后,用湿式流量计测取干馏产生的煤气体积。

干馏过程结束后,拆开反应器,测取煤样的收缩率,称重半焦以及各段冷却器回收的焦油和热解水。

## 2.3 产品分布及质量分析

### 2.3.1 干馏产率

在干馏时间为 8 h 时,测定不同干馏终温下煤样的产率分布,具体见表 4。

表 4 煤样干馏产率分布 %

样品	干馏终温/℃	半焦	煤气	焦油	热解水	总和
煤样 1	600	50.40	10.61	9.20	23.67	93.88
	700	49.33	13.38	8.47	23.87	95.05
	800	48.53	15.60	8.00	25.00	97.13
煤样 2	600	52.40	12.41	6.93	25.00	96.74
	700	51.60	16.04	9.09	22.07	98.80
	800	50.13	17.63	8.27	22.73	98.76

由表 4 可知,煤样 1 和煤样 2 半焦、煤气、焦油和热解水的平均产率分别为 49.42%、51.38%;

13.20%、15.36%; 8.56%、8.10%; 24.18%、23.27%。在相同的干馏时间内,随着干馏终温的升高,半焦产率缓慢下降,且煤样 2 的产率高于煤样 1。干馏煤气的产率则随温度的升高而增加,600 ~ 700 °C 增量较大,煤样 1、煤样 2 分别增加了 2.77% 和 3.63%。焦油和干馏热解水的产率呈波动变化。焦油平均产率为 8.33%,与干馏的正常情况有所偏离<sup>[9]</sup>。这是由于在第 2、3 段冷凝回收焦油时,有较多干馏热解水被同时冷凝,这部分油水相互包裹得很紧密,两者密度十分接近,难以分离。因此,计量时将其视作煤焦油份额,在实际生产中,煤焦油产率约为 5%~6%<sup>[10]</sup>。

利用日产 GC-9A 气相色谱仪对干馏煤气成分进行分析,结果见表 5。

表 5 干馏煤气成分

样品	干馏终温/℃	净煤气组成/%					煤气热值/(MJ·m <sup>-3</sup> )	干煤气产率/(m <sup>3</sup> ·t <sup>-1</sup> )
		CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
煤样 1	600	32.92	20.35	12.75	31.47	1.51	14.82	142.23
	700	30.75	16.13	7.73	43.78	1.47	14.37	220.86
	800	18.08	15.36	12.87	47.96	5.39	12.94	264.10
煤样 2	600	27.22	30.13	10.93	24.95	5.28	16.91	167.99
	700	27.82	21.36	19.12	29.88	1.80	14.38	205.96
	800	24.25	22.23	16.63	35.28	1.53	14.81	250.45

由表 5 可知,随着干馏终温的升高,干煤气产率增加较多。600 ~ 800 °C,煤样 1 和煤样 2 的干煤气产率分别增加了 121.87、82.46 m<sup>3</sup>/t。净煤气中惰性组分 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 变化不一,可燃成分 CO 和 CH<sub>4</sub> 随干馏终温的升高而降低, H<sub>2</sub> 则反之。两者增减的互补使 2 个煤样的煤气热值基本保持在 14 ~ 15 MJ/m<sup>3</sup>。仅从煤气热值上看,2 种煤样均能满足民用煤气的热值要求。

### 2.3.2 干馏产物分析

反应器冷却后,测定了煤样的干馏收缩率、热解碎裂度(以干馏产生 -6 mm 小颗粒半焦的质量分数为准)。按照非标准化方法对原煤和半焦的强度进行测定,测定方法为:将 50 g 煤样置于 50 r/min 特制转鼓中转动 3 min,然后用 +6 mm 筛上物的质量分数表示其强度。半焦干馏热解性能分析见表 6。由表 6 可知,煤样 1 的热解性能指标明显优于煤样 2。与半焦强度相比,原煤强度较高,随干馏终温的升高,煤样 1 的半焦强度逐渐增加,碎裂变化不

一,收缩主要在 600 ~ 700 °C。煤样 2 的热解性能特殊,收缩率、碎裂度和强度在各干馏终温条件下几乎相同,这与原煤的高灰分和岩相特殊有关<sup>[11-13]</sup>。煤样的热解碎裂与干馏终温无关,由其自身结构、矿物组成和岩相特征决定。干馏终温主要决定半焦产品的强度,因此选择 800 °C 的干馏终温生产半焦较为适宜。

表 6 半焦及原煤热解性能

样品	干馏终温/℃	煤样干馏收缩率/%	热解碎裂度/%	煤样强度/%	半焦强度/%
煤样 1	600	43.20	17.73	92	72
	700	49.59	10.54	92	78
	800	50.41	15.93	92	82
煤样 2	600	34.23	26.46	85	60
	700	35.41	22.22	85	60
	800	35.14	22.87	85	62

试验分别测定了终温为 800 °C 时,2 个煤样半焦的硫、磷、比电阻和灰成分,结果见表 7、表 8。

表7 半焦工业分析和比电阻

样品	干馏终温/℃	工业分析/%				$S_{i,d}/\%$	$P_d/\%$	发热量/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	比电阻/(Ωmm <sup>2</sup> ·m <sup>-1</sup> )
		$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	$FC_{ad}$				
煤样 1	600	0.52	15.38	5.75	79.34	0.85	0.01	29.19	8080
	700	0.34	15.71	3.95	80.68				
	800	0.37	15.34	2.44	82.29				
煤样 2	600	0.42	29.39	9.50	63.63	1.97	0.05	23.83	12930
	700	0.54	30.16	7.43	64.30				
	800	0.31	32.72	5.46	63.41				

表8 800℃干馏终温半焦的灰成分

样品	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
煤样 1 半焦	43.50	9.44	16.93	14.14	2.07	0.90	11.18
煤样 2 半焦	35.00	8.15	18.04	20.21	1.55	0.76	15.25

由表7可知,煤样1的800℃半焦灰分仅为15.34%,煤样2的半焦灰分为32.72%,约为煤样1的2倍。作为焦炭产品,其挥发分应越低越好,普遍在2%左右,褐煤半焦可稍高,因此,确定干馏终温为800℃时生产的半焦较为合适,与表6的结论一致。煤样2的800℃半焦比电阻比煤样1高出了4850Ωmm<sup>2</sup>/m,其余指标均不及煤样1半焦,但与原煤相比,煤样2半焦的 $FC_{ad}$ 增加了38.43%,水分、挥发分大大降低,热值升高。

由表8可知,煤样1半焦的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量较低,SiO<sub>2</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量较高,用作冶金电炉还原剂时,对冶炼硅铁有利。煤样2的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相对含量较高,SiO<sub>2</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相对含量较低,半焦可用作水泥、制糖、烤烟等领域的烟煤替代燃料。

综上所述,煤样1比煤样2更适于干馏热解改质加工,且效果明显。

### 3 结 论

1) 通过试验确定煤样1比煤样2更适于干馏热解改质加工,且效果明显。干馏入炉褐煤粒度以6~25mm为佳;干馏终温为800℃时生产的半焦性能较好。

2) 煤样1具有低硫、高发热量、高比电阻、气孔发达、反应活性大、灰分及含铝量低等特点;干馏产物可作为电炉冶炼的炭质还原剂。煤样2除灰分偏高外,其余质量指标均与煤样1相似;干馏产物属褐煤的改质,最好用于水泥烧成、制糖、烤烟和民用等领域。

### 参考文献:

- [1] 贾立杰. 中国褐煤煤业可持续发展研究[J]. 洁净煤技术, 2003, 9(4): 5-7, 11.
- [2] 赵永飞, 李建新, 葛凤. 中国褐煤加工利用浅谈[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(6): 42-44.
- [3] 尹承绪. 用先锋优质褐煤制取活性炭的研究[J]. 煤炭转化, 1995, 18(1): 88-93.
- [4] 夏浩, 刘全润, 马名杰. 褐煤提质技术现状[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(4): 56-58.
- [5] 戴和武, 谢可玉. 褐煤利用技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1999.
- [6] 张旭辉, 刘振强, 苗文华, 等. 中国褐煤在活性焦制备及应用方面的发展前景[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 59-61.
- [7] 关梦婷, 张双全. 煤化学实验[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1993.
- [8] 李建锁. 优化炼焦配煤技术的探讨[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(4): 45-48.
- [9] 程达, 杜铭华, 胡进. 中国炼焦工业与洁净煤技术[J]. 洁净煤技术, 1996, 2(4): 32-35.
- [10] 许晓海. 炼焦化工实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [11] 张德祥. 煤化工工艺学[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1999.
- [12] 郭领军, 李贺军, 付业伟, 等. 工艺因素影响焦炭颗粒耐压强度的试验研究[J]. 炭素技术, 2002(5): 5-9.
- [13] 邱介山, 赵树昌, 邓贻钊, 等. 褐煤快速活化活化法生产活性炭研究[J]. 大连理工大学学报, 1989, 29(3): 283-288.