

不同热解终温对化产品收率的影响

张 颢

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

摘要: 为了研究不同热解终温对低阶煤热解产品产率及性质的影响,在 750、800、850 °C 的热解温度下,利用 1 kg 热解和化产品回收装置对煤样进行了模拟热解实验研究。结果表明:3 个温度所得兰炭都属于 V-1 级和 FC-1 级,750 °C 时兰炭产率、 V_d 均较高。气相产物中 H_2 和 CO 含量均较高,3 个温度中的 H_2 产量均大于 40.00%,且 850 °C 含量最高;CO 则在 750 °C 时取得最大值(17.14%)。最后对热解化产品的组成及收率进行了分析测定。为了更好地指导生产,对化产品收率及性质的预测应在理论研究的基础上,结合模拟热解实验研究。

关键词: 模拟热解;化产品回收;热解终温

中图分类号:TD849;TQ533

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)05-0076-04

Influence of pyrolysis temperature on yields of chemical products

ZHANG Yang

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute Beijing 100013, China)

Abstract: To study the influence of different pyrolysis temperature on low rank coal pyrolysis product yield and quality, simulate coal pyrolysis at 750, 800, 850 °C using 1 kg chemical production recovery equipments. The results show that at the given temperature, all semicokes are grade V-1 and FC-1, the semicoke yield and V_d is higher at 750 °C. H_2 and CO are higher than other products in gasification products. H_2 production reaches the highest at 850 °C and its yield is more than 40 percent at these three temperatures. The maximum yield of CO_2 is 17.14 percent at 750 °C. Analyse and determine the components and yields of pyrolysis products. To better guide the production, the analysis and determination should be combined with simulation experiments.

Key words: simulated pyrolysis; chemical production recovery; pyrolysis temperature

褐煤、低变质烟煤等低阶煤含有较高的挥发分,通过中低温热解技术可获热解煤气、中低温焦油和高热值半焦^[1-2]。随着低阶煤热解技术快速发展,产业规模不断扩大,化产品的高附加值使其回收利用愈发重要。 H_2 是煤气的主要成分,含量高达 50%~60%,可通过分离制取纯氢^[3],煤气亦可用于合成甲醇^[4],粗苯精加工可生产多种高纯度苯系化工原料等^[5]。本文利用 1 kg 模拟热解和化产品回收实验装置研究了不同热解终温下实验煤样化产品收率的差异与变化规律。通过这种模拟可以初步掌握不同热解终温下的气、液、固相产物和化学

品产率,为实际生产提供基础数据支持,同时为化产回收系统工程设计提供参考。

1 实验部分

1.1 实验装置

图 1 为模拟热解和化产回收装置。该装置是煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院自行设计研发,可根据需要设定不同热解终温,并测定此温度下热解所产生的气、液、固产品收率等。

收稿日期:2012-08-27 责任编辑:宫在芹

作者简介:张 颢(1979—),女,天津人,硕士,工程师,从事煤炭热解、煤焦油加工方面的研究工作。

引用格式:张 颢.不同热解终温对化产品收率的影响[J].洁净煤技术,2012,18(5):76-79.

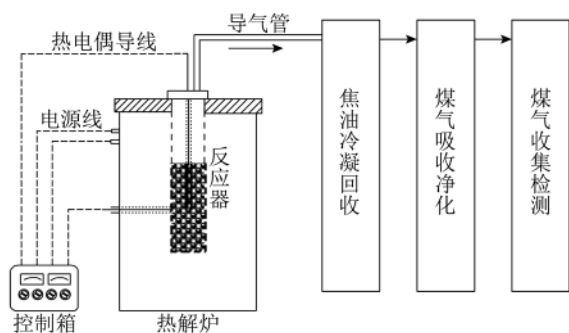


图1 模拟热解和化产回收装置

化产回收过程为热解产生的荒煤气依次通过冷却回收煤焦油,利用不同的吸收液吸收煤气中氨、萘、硫化氢等物质,然后使煤气通过活性炭,以除去其中的苯族碳氢化合物,最后采用排水集气的方法收集净煤气。

1.2 实验条件

热解实验流程:制样—入炉热解—化产品含量测定—煤气组成成分分析—兰炭质量分析等。

实验在隔绝空气条件下,在750、800、850℃3种不同热解温度下进行。实验煤样(<3 mm)的细度为90%~93%,入炉煤水分统一调整为10%。煤样搅拌均匀后在固定的模具内捣固,每次捣固煤样的堆密度均为1 g/cm³。

热解过程中,先采用精密温度控制仪调节焦炉升温至规定值,然后将装好煤样的反应器放入其中。表1为1 kg热解实验条件。

表1 1 kg热解实验条件

炉壁终温/ ℃	起始温度/ ℃	加热时间/ min	恒温时间/ min	总干馏时间/ min
750	650	50	70	120
800	680	60	60	120
850	730	60	60	120

热解过程中,煤气从反应器顶部排气口排出,通过间接水冷管冷却后,收集得到煤焦油,稍作缓冲后,依次通过放有不同标准吸收液的洗气瓶,通过化学法对煤气中的氨、萘、硫化氢进行标定和测试,净化后的煤气进入集气装置进行收集,最后利用气相色谱分析混合煤气组成。净煤气通过湿式气体流量计,热解完成计算出总煤气体积,完全收集净煤气后用日本岛津GC-8A气相色谱分析煤气组成。

配套仪器:岛津C-R1B积分仪,SH-500全自动氢气发生器;分析柱分别为0.5 nm分子筛柱与401有机担体柱,用H₂做载气。由积分仪按外标法处理结果,得到各组分体积分数。

分析条件:仪器柱温100℃,检测室150℃,载气流速40 mL/min,桥流100 mA。

1.3 实验煤样的选择与性质分析

为了研究热解终温对化产品收率的影响,选取了一种实验煤样,并对其进行基本性质分析,表2为实验煤样性质分析。

表2 实验煤样性质分析

名称	工业分析/%				S _{t,d} /%	形态硫/%			P _d /%	元素分析/%			
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	CRC		S _{s,d}	S _{p,d}	S _{o,d}		ω(C _d)	ω(H _d)	ω(O _d)	ω(N _d)
实验煤样	21.05	5.40	35.68	1	0.35	0.01	0.25	0.09	0.002	73.54	4.69	15.40	0.62
发热量/(MJ·kg ⁻¹)				热稳定性/%				煤灰熔融性/℃					
Q _{gr,ad}	Q _{gr,d}	Q _{net,ad}	Q _{net,d}	TS ₊₆	TS ₃₋₆	TS ₋₃	DT	ST	HT	FT			
25.58	32.40	24.34	31.44	76.4	21.1	2.5	1280	1320	1340	1370			
格金低温干馏				抗碎强度		黏结指数		胶质层厚度		哈氏可磨性指数			
焦型	CR _{ad} /%	Tar _{ad} /%	Water _{ad} /%	SS/%	G	Y/mm	HGI						
A	63.5	5.2	20.9	82.3	0	0	78						

2 结果与讨论

2.1 固态产物收率与分析评价

对模拟热解得到的固态产物,即兰炭进行分析。表3为不同热解温度下兰炭样品的工业分析及产率测定。

表3 不同热解温度下兰炭产率及工业分析

温度/℃	兰炭产率/%	M _{ad} /%	V _d /%
750	67.8	0.37	2.84
800	67.1	0.25	2.29
850	66.6	0.16	1.36

结合表 3, 根据 GB/T 25212—2010《兰炭产品品种及等级划分》中以兰炭产品挥发分进行等级划分的要求, 发现兰炭挥发分均小于 5%, 属于 V-1 级, 可在铁合金等冶炼中用做还原剂、电石还原剂、工业及民用燃料。经计算得兰炭的固定碳含量均超过 90%, 根据 GB/T 25212—2010 中以固定碳进行等级划分可知, 所得兰炭属于 FC-1 级。

2.2 气相产物收率与分析评价

煤热解气相产物的组成及生成量与煤的性质和热解实验条件密切相关。热解气相产物中 H_2 的来源主要有过程体系内活泼氢的反应、CO 与水的气相反应, 含碳有机质高温状态下的水煤气反应, 有机质的缩合及烃类的环化、芳构化等。甲烷的生成主要是由甲氧基、醇类官能团、杂原子连接的甲基类脂肪侧链中甲基脱落而形成, 长链脂肪烃类的二次裂解及短脂肪链的断裂生成^[6]。CO 和 CO_2 的生成与煤中的醚键、羟基和含氧杂环等密切相关, 而且生成 CO_2 的羧基稳定性较生成 CO 的羰基稳定性差。

荒煤气经净化回收后得到净煤气, 净煤气的组分主要有碳氢化合物、游离氢、氧、氮及 CO 等, 证明煤气是分子结构复杂的煤质分解的最终产品。将净煤气进行气相色谱分析。图 2 为不同热解终温下所得净煤气组成。

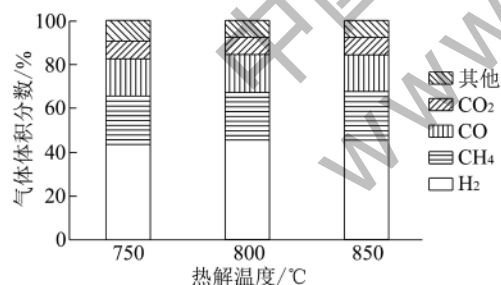


图2 不同热解终温下所得净煤气组成

由图2可以看出, 净煤气中 H_2 体积分数最高(大于 40.00%) 其中 850 °C 时的 H_2 体积分数最高, 其次是 800 °C, H_2 体积分数最低为 750 °C 时。CH₄ 均高于 21.00%, 其变化趋势与 H_2 一致。3 个温度点热解所得净煤气的 CO 体积分数均较高, 在 15% ~ 20% 之间, 其中 750 °C 的 CO 体积分数最高, 达到 17.14%; 再次是 CO_2 体积分数均在 8% 左右, 其变化趋势与 H_2 , CH₄ 相反; 除 N_2 外, 其它气体体积分数均在 3% 以下。

H_2 和 CH_4 是煤气的主体。图 3 为不同热解终

温下净煤气密度。由图 3 可以看出, 净煤气密度均接近 0.70 kg/m^3 , 其中 750 °C 时密度最大, 800 °C 时密度最小。

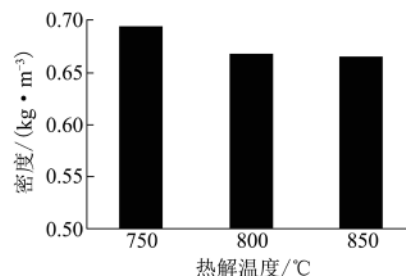


图3 不同热解终温下净煤气密度

影响热解净煤气组成及密度的最主要因素是热解温度。研究结果显示: 随着温度的升高, 净煤气中的 CH_4 及不饱和碳氢化合物含量减少, 氢含量增加, 使煤气的体积增加, 密度逐渐降低。

2.3 化产品收率及分析评价

来自 1 kg 热解实验炉的荒煤气, 经冷却和被各种吸收剂处理后, 可以提取出煤焦油、氨、萘、硫化氢及粗苯等化学产品, 产品收率见表 4, 热解水性质见表 5。

表4 产品收率

温度/ °C	化产品/($g \cdot m^{-3}$)			气量/ L	焦油/ %	苯/ %	热解水/ %
	萘	NH_3	H_2S				
750	0.351	1.695	2.983	221	1.78	0.625	29.14
800	0.955	1.783	3.730	220	2.20	0.586	29.13
850	1.172	1.451	4.500	242	1.78	0.581	29.08

表5 热解水性质

温度/ °C	COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	pH	氨氮/ ($mg \cdot L^{-1}$)	挥发酚/ ($mg \cdot L^{-1}$)
750	9205	8.14	2616.25	3162
800	12346	8.36	3058.52	3236
850	17833	8.68	3342.25	3448

热解化学产品的组成受到热解炉操作温度、压力和挥发物在反应空间停留时间的影响, 同时也受到热解炉内生成的石墨、半焦或半焦炭分中某些成分的催化作用影响, 而最主要的影响因素是炉墙温度和炉内顶部空间温度。

由表 4 可以看出, 热解实验中的萘含量随着炉墙温度的升高而增加。这是存在于煤气中的萘, 还有一部分存在于冷却的煤焦油中。

煤气中硫化物的产率主要取决于煤中的硫含量及硫的赋存状态。实验煤样的硫含量较低,相应化产品中的 H_2S 含量亦较为适中。此外,煤气中硫化物的产率亦与炉墙温度有关,炉墙温度越高,转入煤气中的硫就越多,由表 4 可以看出,3 个温度点化学产品中 H_2S 含量随着炉墙温度的升高而增加。

氮来源于煤中的氮,一般约有 60% 存在于焦炭中,15%~20% 的氮与氢化合生成氨,其余生成氰化氢、吡啶盐基或其它含氮化合物,这些产物分别存在于煤气和煤焦油中^[7]。实验对煤气中的氮进行了回收,其含量较低,均低于 2.0 g/m^3 。这与煤中的氮含量有密切关系。

煤焦油产率取决于煤的挥发分和煤的变质程度。实验煤样的变质程度较低,为不黏煤,热解后所得煤焦油产率较低,均在 2.00% 左右。实验 3 个温度点中,800 °C 时,焦油产率最高,850 °C 时最低,这可能是当炉墙温度为 850 °C 时,炭化室顶部空间温度稍高,由于二次裂解作用,焦油的产率降低。

苯族烃的产率随煤中 C/H 的增加而增加,且随炉墙温度的增高而降低^[8-10]。结果表明,实验煤样热解后所得苯含量较低,随着热解终温的升高而降低。

化合水的产率同煤的含氧量有关,还随煤挥发分的减少而增加。经过氧化的煤料能生成较大量的化合水。实验中,煤样 3 个温度点热解实验的热解水含量较高,均超过 29.0%。此外由表 5 可以看出,随着炉墙温度的升高,3 个温度点热解实验所得热解水中的 COD、pH 和氨氮含量均呈逐渐降低的趋势。

3 结 语

使用 1 kg 模拟热解和化产品回收装置,对实验煤样进行了 3 个不同热解终温的模拟热解实验研究,研究发现热解终温对热解产品的性质及收率产生一定的影响,如苯族烃的产率随着热解终温的增高而降低,硫化氢含量随炉墙温度的升高而增加

等。由于煤本身组成的差异性,及煤在热解过程中变化的复杂性,上述规律并非适合于所有煤种,因此应在该煤种变化规律的基础上,将此项研究扩展到其他煤种,将理论研究与热解实验、化产品回收实验相结合,逐步掌握热解终温对各煤种化产品收率的影响,以便更好地指导实际生产。

参考文献:

- [1] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 武建军, 李晓波, 田靖, 等. 入炉温度和恒温焖炉时间对型焦性能的影响 [J]. 煤炭学报, 2010, 35(S1): 190 - 193.
- [3] Masaki Onozaki, Koji Watanabe, Takao Hashimoto, et al. Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas [J]. Fuel, 2006 (85): 143 - 149.
- [4] 王育红. 利用焦炉煤气生产甲醇的探讨 [J]. 煤气与热力, 2005, 25(10): 54 - 55.
- [5] 吕国志, 叶焯. 国内焦化粗苯加工发展趋势 [J]. 燃料与化工, 2006, 37(1): 35 - 38.
- [6] 张妮. 不同变质程度煤热解甲烷生成特征及反应机制 [D]. 太原: 太原理工大学, 2005.
- [7] Li Chunzhu, Tan lilian. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass part III: effects of react or configuration on the determined yields of HCN and NH_3 during pyrolysis [J]. Fuel, 2000, 79 (15): 1889 - 1906.
- [8] Van Heek K. H., Hodek W. Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances [J]. Fuel, 1994, 73(6): 886 - 896.
- [9] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 等. 神木煤显微组分热解的 TG - MS 研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(6): 664 - 669.
- [10] 廖洪强, 孙成功, 李保庆, 等. 富氢气氛下煤热解特性的研究 [J]. 燃料化学学报, 1998, 26(2): 114 - 118.
- [11] 钟文琪, 熊源泉, 袁竹林, 等. 喷动流化床气固流动特性的三维数值模拟 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005, 35(5): 746 - 751.
- [12] 李乾军, 章名耀. 压力对喷动流化床流动特性影响的数值模拟 [J]. 动力工程, 2009, 29(9): 831 - 836.
- [13] 张勇, 金保升, 钟文琪, 等. 喷动流化床颗粒混合特性的三维直接数值模拟 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(2): 33 - 38.
- [14] 武小芳. 灰熔聚流化床气化炉内气固混合特性的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [15] 江帆, 黄鹏. Fluent 高级应用与实例分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.

(上接第 64 页)