

低温煤焦油产率和性质影响因素的研究

樊义龙,王宁波,徐红东,门长贵

(西北化工研究院 煤气化研究所,陕西 西安 710600)

摘要:通过对低温煤焦油性质的分析,重点概述了煤质、反应器形式、热解工艺条件等对低温煤焦油产率和性质的影响。提出应从原料的选择、新型反应器结构的开发、热解工艺条件的选择等方面提高低温煤焦油的产率和性质。

关键词:低温焦油;产率;热解工艺

中图分类号:TQ523.52

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)06-0036-04

据英国石油公司(BP)2010能源统计报告,中国褐煤和年轻烟煤储量占中国煤炭总储量的50%左右,且大多分布在内蒙古、陕西北部以及东北、云贵等地,合理高效地利用该类煤炭资源对提高资源的利用效率、带动当地经济发展具有重要作用。低温焦油是煤炭低温热解产品中附加值较高的产品,产率一般为6%~25%,其中已经鉴定出的化合物种类达数百种,是很多化工基本原料如BTX(苯、甲

苯、二甲苯)、PCX(苯酚、甲酚、二甲酚)以及一些同系物的主要来源和唯一来源,因此高附加值的低温煤焦油产品是目前煤炭低温热解的重要目标产物。

1 低温煤焦油的性质

低温煤焦油是热解终温在700℃以下得到的产品,因其中含有游离碳黑和高分子树脂而呈现暗褐色,表1是低温煤焦油与高温煤焦油基本性质的对比。

表1 低温煤焦油与高温煤焦油的基本性质比较

性质	低温煤焦油 (<700℃)	高温煤焦油 (>1000℃)
相对密度 20℃/(g·cm ⁻³)	<1.0	1.1~1.3
<170℃馏分/%	<10	<1
游离碳质量分数/%	1~3	4~10
闪点/℃	150~180	90~100
C/H(焦油元素比)	8~10	>13

* 低温煤焦油以褐煤为热解原料

从表1中可以看出,低温煤焦油的游离碳含量低于高温煤焦油,这也是低温煤焦油颜色较高温煤焦油浅的一个原因。另外,低温煤焦油的轻油产率(小于170℃馏分)远高于高温煤焦油,这是由煤焦油族组成的分布所决定的^[1]。低温煤焦油具有油质轻、稠环芳烃含量少、游离碳含量相对较少等特点,这也就决定了低温煤焦油在后续加工利用上是

以轻质化用途为主,如分离低分子量化学品、合成燃料油等方面^[2]。

2 低温煤焦油产率和性质的影响因素

2.1 原料煤

从泥炭到中等煤化度的烟煤,焦油产率会有较大的变化,目前对特定煤种理论产率的评价是以

收稿日期:2010-09-06

作者简介:樊义龙(1984—),男,陕西西安人,2009年7月毕业于大连理工大学化工工艺专业,硕士研究生学历。主要从事煤气化及煤干馏技术的设计与开发工作。E-mail:fy1800@yahoo.com.cn

实验室铝甑油产率为依据,表2是从泥炭到弱粘煤的铝甑焦油产率^[3]。

表2 不同煤种铝甑焦油产率

项目	桦川泥炭	大雁褐煤	神府长焰煤	大同弱粘煤
焦油产率/%	18.5	15.3	14.8	7.7

从表2可知,随着煤化度的提高,焦油产率逐渐下降,这是由于随着煤化度的提高煤中挥发分、H/C、氧含量等都呈下降趋势。另外,煤的粘结性、矿物质含量等都会对焦油的产率产生一定的影响,例如粘结性煤焦油析出量低,而某些矿物质对焦油的产生具有催化作用等。

由于低温热解时二次反应比高温热解时少得多,因此煤质对焦油性质的影响尤为明显,主要是煤化度和氧含量对焦油的性质影响比较大。一般随着煤化程度的增加,焦油中酸性组分等轻质组分含量降低,沥青含量增加,表现为密度增加,凝固点下降。另外,煤中的氧含量与焦油中粗酚含量有直接关系,随着煤中氧含量的降低,焦油中粗酚含量显著降低。例如气煤低温热解得到焦油中酚类的质量分数大约为16%,而焦煤得到焦油中酚类仅为5%左右。

2.2 反应器结构形式

反应器结构形式对低温煤焦油产率的影响取决于生成的高温焦油蒸气能否及时从反应器中导出以及煤料传热的均匀性和设备的传热速率等。对于外热式固定床形式的反应器,生成的焦油蒸气需要穿过煤层从反应器的顶部空间排出,这就大大增加了焦油在反应器中的停留时间,不利于焦油产率的提高。对于内热式技术,尤其是应用前景较好的固体热载体技术,由于采用了特殊结构的反应器,热载体与煤料实现了瞬间充分混合,有效避免了焦油的二次热解,焦油收率可达铝甑产率的80%~90%。

反应器结构对焦油性质的影响主要是对油品质量的影响比较大,如焦油的含尘量、含水量等。由于外热式反应器内煤料的扰动较内热式反应器小,出口焦油蒸气中夹带的飞灰含量明显减少,焦油品质较好。而基于流化床的反应器,出口焦油蒸气会夹带大量粉尘,即使采用目前先进的高温除尘设备,如高温电除尘器、烧结金属丝网等,最终产品焦油灰分仍超过3.0%。

2.3 热解温度

热解温度对焦油产率的影响可分为2个阶段:随着初始热解温度的提高,开始进行挥发分的脱除,煤

分子结构中活化能较低的氢键开始断裂,形成小分子的焦油气态产物,在此过程中,煤颗粒的表面形成大量的空隙,加速了热解气态焦油产物的析出;当热解温度继续升高,煤中挥发分的析出量逐渐减少,且达到焦油的二次解聚温度时,从煤颗粒中析出的焦油分子会解聚为轻气体和重质组分,降低了焦油产率。郭树才等人^[4]通过考察热解温度对褐煤低温热解焦油产率的影响,发现当温度从500℃增加到650℃时,焦油产率出现先增加后下降的趋势,并在550℃时达到最大值。

较低的热解温度得到焦油中轻质组分含量较高,随着热解温度的逐渐升高,焦油中重质组分含量逐渐增加,轻质组分含量下降,这是高温煤焦油与低温煤焦油组成有所区别的主要原因。梁鹏等人^[5]采用蒸馏切割的方法研究了热解温度对神木高挥发分烟煤热解焦油组分的影响,认为较低的热解温度可获得较高的轻油和酚油收率,随着热解温度的提高,重质组分如洗油、萘油和沥青质的含量增加得较为明显。

2.4 加热速率

加热速率对热解产品尤其是焦油产率和组成具有显著影响,当加热速率较低(小于10℃/min)时,煤料在低温区间受热时间较长,热解过程中形成的胶质体与原料发生复杂的物理或化学作用,甚至附着在产物半焦的表面和孔道中,形成在高温下比较稳定的结构,不利于焦油的迅速析出。而提高加热速率时,会大大增加煤料的受热强度,有利于焦油的迅速生成。郭树才^[3]发现低温热解时,加热速率为20℃/min时的焦油产率比加热速率为1℃/min的焦油产率提高了7.5%。

加热速率对焦油性质和组成的影响主要是对组分分布范围的影响较大,较高的加热速率对提高焦油品质,减轻后续加工分离难度等具有重要作用。赵树昌等人^[6]采用毛细管分析仪考察了加热速率对焦油组成的影响,发现较高的加热速率(400℃/min)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;而低的加热速率(3℃/min)得到焦油组分从低沸点到高沸点组分含量趋于均匀

分布,焦油化学组分相对复杂。

2.5 停留时间

停留时间对焦油产率的影响与具体的热解温度密切相关:一般当热解温度较低时,较长的停留时间有利于挥发分的脱除和焦油产率的提高;当热解温度达到焦油的二次解聚温度时,停留时间的增加将导致生成焦油发生二次分解,不利于焦油产率的进一步提高;当热解温度继续升高导致焦油的二次解聚速率大于初焦油的形成速率时,短的停留时间有利于焦油产率进一步提高。梁鹏等人^[7]研究了不同热载体温度时,煤料停留时间对焦油产率的影响,发现当热载体温度在 700 ℃ 时,较长的停留时间有利于焦油产率的提高,当热载体的温度超过 800 ℃ 时,较短的停留时间有利于焦油产率的提高。

停留时间对焦油组分含量的影响取决于具体的热解温度,当热解温度低于焦油的二次解聚温度时,停留时间的增加有利于获取更多的轻质焦油组分。而当热解温度高于焦油的二次解聚温度时,停留时间的增加将加剧焦油的二次解聚反应,降低了焦油中轻质组分含量的同时增加了重质组分沥青质的含量。

此外,热解气氛、煤料粒度、热解压力等都会对焦油的产率和性质组成产生一定的影响:基于煤热解过程中生成的自由基可以与氢结合发生氢化反应并形成焦油这一机理,国内外学者以含氢气体研究了热解气氛对产品性质和产率的影响,认为直接加氢热解与惰性气氛下热解相比焦油产率提高了近 2 倍^[8]。目前主要以含氢气体如焦炉煤气^[9]、合成气^[10]、热解自产煤气等用于年轻煤低温热解的研究试验,以获取优质高产率的煤焦油产品和高的原料转化率;由于煤的导热系数小,当粒度比较大时,煤料颗粒内外传热不均导致难以进一步提高焦油产率,同时颗粒内部形成的焦油向外扩散时还受到阻力作用,容易使焦油附着在半焦表面而不利于焦油的顺利排出;压力的提高对焦油产率和性质会产生不利影响,但在含氢气氛下热解时压力的提高却有利于焦油产率的提高和性质的改善。

3 结 论

低温煤焦油作为煤低温热解产品中附加值较高的产物,在提取高价值化学品和合成燃料油等方面体现出良好的市场前景。基于以上对低温煤焦油产率和性质的影响因素剖析,笔者认为提高焦油产率

和改善焦油品质的措施主要包括以下几个方面:

(1) 选择含油率高的煤作为原料

根据铝甑干馏试验,选择油产率高的煤作为低温热解获取煤焦油的优选煤种,如陕北长焰煤以及含油率高且低灰的褐煤。

(2) 开发新型的反应器结构

在煤的热解过程中尽量避免采用流化工段,减少焦油的含尘量,且形成的焦油要易于从反应器中导出,避免焦油发生二次解聚或与半焦发生物理化学作用。例如可采用内部有传动件的反应器,使煤料在热解过程中发生机械扰动。

(3) 选择合理的工艺条件

对于非加氢热解反应,为减少焦油的二次解聚和加快焦油在煤粒中的外扩散速率,应采用较高的加热速率、较短的停留时间、常压和粒径较小的煤;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,提高反应压力有利于提高焦油产率和焦油中轻质组分含量。

参考文献:

- [1] 水恒福,张德祥,张超群.煤焦油分离与精制[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [2] 孙会青,曲思建,王利斌,等.低温煤焦油生产加工利用的现状[J].洁净煤技术,2008,14(5):34-38.
- [3] 郭树才.煤化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,1992.
- [4] 郭树才,罗长齐,韩壮,等.满洲里褐煤固体热载体新法干馏研究[J].煤化工,1989,46(1):53-57.
- [5] 梁鹏,曲璇,毕继诚.固体热载体热解高挥发分烟煤产物分布及性质[J].煤炭转化,2007,30(1):43-48.
- [6] 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.
- [7] 梁鹏,王志峰,董众兵,等.固体热载体热解淮南煤实验研究[J].燃料化学学报,2005,33(3):257-262.
- [8] 李保庆.煤加氢热解研究 I.宁夏灵武煤加氢热解的研究[J].燃料化学学报,1995,23(1):57-61.
- [9] 廖洪强,孙成功,李保庆.煤-焦炉气共热解特性的研究 I.固定床热解反应特性[J].燃料化学学报,1997,25(2):104-108.
- [10] 廖洪强,孙成功,李保庆.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.

Analysis influencing factors of yield and properties of low-temperature tar

FAN Yi-long, WANG Ning-bo, XU Hong-dong, MEN Chang-gui

(Northwest Chemical Engineering Research Institute, Xi'an 710600, China)

Abstracts: Analyze the characteristics of low-temperature tar, summarize the effects of coal properties, reactor types, technology conditions on yield and properties of low-temperature tar. Finally, puts forward measures for enhancing the yield and properties of low-temperature tar, such as coal selection, new type reactor exploitation, pyrolysis technology conditions selection.

Key words: low-temperature tar; yield; pyrolytic process

(上接第 35 页)

Control technology of flue gas SO₂ in coal-fired industrial boilers

XIAO Cui-wei

(State Key Laboratory of Coal Mining and Environment Protection, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: The generation and hazard of coal burning sulfur pollutants, coal burning, furnace desulfurization and flue gas desulfurization technology were introduced. The after combustion flue gas desulfurization technology research situation was emphasized and some new technology developments and application situation were introduced.

Key words: coal; industrial boiler; SO₂ control technology

欢迎订阅《粉煤灰综合利用》

邮发代号 18-213

《粉煤灰综合利用》杂志 1987 年创刊,是国内最早开展粉煤灰综合利用研究的科技期刊。《粉煤灰综合利用》杂志为中国核心期刊(遴选)数据库期刊,中国科技论文统计源期刊(中国科技优秀期刊),中国学术论文数据库期刊,全国性建材科技期刊。参加期刊编校无差错活动期刊,中国报刊订阅指南信息库收录期刊等。

《粉煤灰综合利用》杂志广泛宣传国家及各级政府有关粉煤灰综合利用的方针政策法规。面向电力、建工、建材、能源、交通、农业、水利、环保、化工、大专院校等领域报道粉煤灰综合利用的新产品、新技术、新工艺、新设备,介绍国内外粉煤灰综合利用基础理论研究新成果和先进经验,促进我国粉煤灰综合利用工作的不断发展。主要栏目有:基础研究、专题研究、科学实验、工程应用、产品开发、生产技术、墙材革新、节能技术、建筑科技、政策法规、经验介绍等栏目。理论与实践相结合,面向企业,面向生产,为企业排忧解难。实用性强,内容丰富,信息量大,发行范围广,涉及行业多,是行业管理部门、专业技术人员、企业、大专院校等广大读者专业科技期刊。

本刊大十六开,双月刊,双月 25 日出版,每期 10 元,全年 60 元,国内外公开发行,全国各地邮局订阅,也可直接向本刊邮购。

中国标准刊号: ISSN1005-8249
CN13-1187/TU

地址: 石家庄市槐中路 244 号(河北省建筑科学研究院); 邮编: 050021

电话: 编辑部 0311-86692425 广告部 0311-86061348(传真)

E-mail: Fmzhly@163.com 发行部 0311-85820046

开户行: 河北银行长安支行; 帐号: 60320105027071

收款单位: 《粉煤灰综合利用》杂志社