

甘肃窑街末页岩低温热解的影响因素

刘大海^{1,2},石长江^{1,2},刘盼^{1,2},王兴坤^{1,2},杨生智^{1,2}

(1. 南瑞集团公司(国网电力科学研究院),江苏 南京 210003;2. 北京国电富通科技发展有限责任公司,北京 100071)

摘要:为了提高末页岩低温热解效率,以甘肃窑街末页岩为研究对象,采用管式加热炉,研究不同热解终温、终温恒温时间、热载气体流量等热解条件对甘肃窑街末页岩热解产油率的影响。结果表明:末页岩随热解温度升高,产油率先增大后减小,540 ℃热解产油率达到7.95%;增加终温恒温时间,可提高产油率,恒温时间超过30 min末页岩热解产油率增大不再明显;热载气体流量增大,有利于热载气体对页岩油的携带,载气流量超过300 mL/min热解产油率趋于稳定。最优热解试验条件下原料单独热解的产油率、产水率、产气率比铝甑试验的产率有所提高。

关键词:末页岩;低温热解;温度;时间;载气流量

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)05-0028-04

Influencing factors of low temperature pyrolysis of powder shale from Yaojie of Gansu province

LIU Dahai^{1,2},SHI Changjiang^{1,2},LIU Pan^{1,2},WANG Xingkun^{1,2},YANG Shengzhi^{1,2}

(1. Nari Group Corporation/State Grid Electric Power Research Institute,Nanjing 210003,China;

2. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co.,Ltd.,Beijing 100071,China)

Abstract:In order to improve the efficiency of low temperature shale pyrolysis,powder shale from Yaojie of Gansu province was chosen as the research object. Using the tube type heating furnace investigated the influence of productive rate of oil solution on different pyrolysis temperature,temperature holding time,and heat carrier gas flow. The experimental results show that the increasing of pyrolysis temperature give rise to the productive rate of oil first increased and then decreased,the fastest pyrolysis rate reached 7.95% at 540 ℃. Increasing the temperature of the thermostatic time,the oil production rate is improved. Keeping temperature more than 30 min,the pyrolysis oil production rate increase is not obvious. Increasing the gas flow is conducive to carrying of shale oil. When the gas flow rate gets more than 300 mL/min of pyrolysis,oil production rate tends to be stable. At the optimum experimental conditions of raw materials,oil production rate,water production rate and gas production rate are more than the result of carbonization test in aluminium retort.

Key words:powder shale;low temperature pyrolysis;temperature;time;flow velocity of carrier gas

0 引言

油页岩作为重要的石油补充能源,以其巨大储量和利用价值被列入21世纪重要的接替能源^[1]。全球油页岩资源储量折算成页岩油超过4 000亿t,远高于已探明的原油储量^[2-3]。随采煤机械化程度提高,块煤率大多降至20%~38%,导致粉煤数量增长较快^[4]。据估计,全世界2 300个煤矿每年约

产煤粉 5×10^8 t,其合理高效利用尤为重要^[5]。

作为一种重要的替代能源,油页岩的研究和开发利用受到越来越多的关注^[6]。目前,油页岩主要利用低温热解的方法制取页岩油应用。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。煤热解产物分布与煤的一次裂解、二次裂解和缩聚等过程密切相关,这些过程不仅受原料性质的影响,也受热解工

收稿日期:2017-07-21;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.006

作者简介:刘大海(1990—),男,山东青州人,助理工程师,硕士,从事低阶煤分质利用研究工作。E-mail:liudahai@sgepri.sgcc.com.cn

引用格式:刘大海,石长江,刘盼,等.甘肃窑街末页岩低温热解的影响因素[J].洁净煤技术,2017,23(5):28-31.

LIU Dahai,SHI Changjiang,LIU Pan,et al. Influencing factors of low temperature pyrolysis of powder shale from Yaojie of Gansu province[J]. Clean Coal Technology,2017,23(5):28-31.

艺条件等影响^[7]。李艳昌等^[8]对抚顺油页岩热解研究发现,油页岩热解初始于 200 ℃,在 600 ℃基本结束,反应峰值随升温速率不同而变化。商铁成^[9]研究发现热解温度变化对低阶煤热解产品产率、半焦以及煤焦油品质均有影响。常娜等^[10]发现热解温度对煤热解吸热量、热解产物结构和组分有明显影响。李宝毅等^[11]提出中等、优等品质油页岩的低温干馏可采用 V 阶段加温方式,既可获得较高含量的页岩油,又可提高半焦的附加利用值。刘源等^[12]发现神府煤在 N₂ 气氛下,随热解温度升高,焦油产率呈先增加后减小的趋势,在 700 ℃达到极大值。

为节省能源,减少末页岩对环境的污染,本文在油页岩低温热解前期研究成果基础上,对甘肃窑街末页岩进行低温热解试验,考察了不同热解终温、终温保持时间和载气流量对末页岩热解效果的影响,为末页岩低温热解的大规模利用提供理论基础。

1 试 验

1.1 样品选择

选取典型的窑街末页岩作为研究对象,粒径≤6 mm,工业分析及元素分析见表 1。将样品放入鼓风干燥箱,在 105 ℃干燥 2 h,装入样品瓶中备用。

表 1 末页岩工业分析及元素分析

工业分析/%				元素分析/%					
<i>M</i> _{ar}	<i>A</i> _{ar}	<i>V</i> _{ar}	<i>FC</i> _{ar}	<i>C</i> _{ar}	<i>H</i> _{ar}	<i>O</i> _{ar}	<i>N</i> _{ar}	<i>S</i> _{t,ar}	
6.78	57.02	25.90	10.30	25.43	2.04	3.82	0.65	0.79	

1.2 铝甑试验

参照 GB/T 480—2010《煤的铝甑低温干馏试验方法》,将末页岩样品 20 g 装入铝甑,15 min 内升温至 260 ℃,按 5 ℃/min 加热至 510 ℃,保温 20 min 后停止加热,测定干馏后焦油、热解水、半焦和煤气的产率分别为 7.76%、4.93%、82.97%、4.34%。

1.3 末页岩热解试验

热解试验装置采用管式加热炉(图 1)。称取 20 g 样品装入石英管反应器,置于管式炉中。在气密性良好的情况下,通入 200 mL/min 氮气置换 30 min。通过设置控温仪参数及玻璃转子流量计开度,对末页岩进行不同热解终温、终温恒温时间以及载气流量试验。试验结束后收集冷凝装置中冷凝的液体,进行热解产油率和产水率分析。

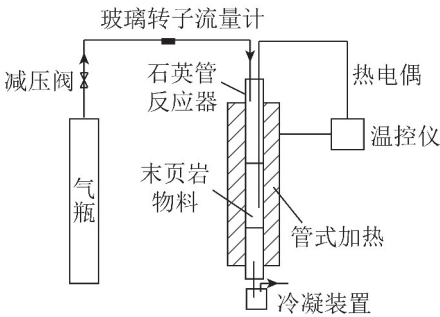


图 1 油页岩热解试验流程

Fig. 1 Schematic diagram of the pyrolysis experimental

2 结果与讨论

2.1 热解终温对末页岩热解影响

相同试验条件下(加煤量 20 g、载气流量 200 mL/min、终温恒温时间 20 min),测试了 500 ~ 600 ℃不同热解终温对末页岩热解的影响,并对热解产油(水)率进行分析,结果如图 2 所示。

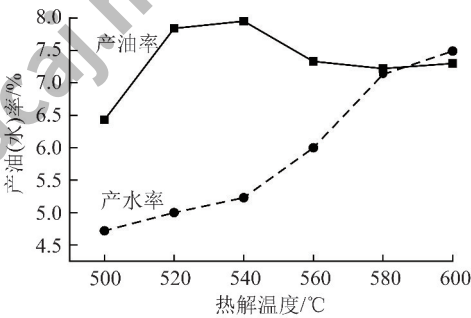


图 2 末页岩产油(水)率与热解温度的关系

Fig. 2 Relation between shale oil(water) production and pyrogenation temperature

由图 2 可知,末页岩热解产油率随温度升高而先增加后减少,在 540 ℃达到极大值 7.95%。这是因为末页岩颗粒热解主要存在 2 个阶段:① 随初始热解温度升高,末页岩一些弱键断裂,挥发分产物开始脱除,挥发热解生成一次焦油和小分子碳氢化合物,焦油产率升高;② 热解温度继续升高,末页岩中挥发分析出量逐渐减少,达到焦油的二次解聚温度,焦油裂解生成轻气体和重质组分,当热解温度升高使得焦油二次反应速率大于煤热解产生焦油的速率时,焦油产率开始下降。焦油收率同时受到煤自身热解过程和裂解后产生有机质二次裂解的影响,所以随热解温度升高,焦油产率先增大后减小^[13-16]。另外,较低温度恒温时间不足,也可能导致煤热解反应不完全,所以到达高温过程中煤会充分热解^[17]。

热解产水率随温度升高而增加,540 ℃ 后热解水析出量明显增加。这可能是温度升高二次裂解反应加剧,析出的羟基与氢原子结合导致的结果^[9]。

2.2 终温恒温时间对末页岩热解的影响

相同试验条件下(加煤量 20 g、载气流量 200 mL/min、热解终温 540 ℃),测试了恒温时间 10、20、30、40 min 对末页岩热解的影响,并对热解产油(水)率进行分析,结果如图 3 所示。

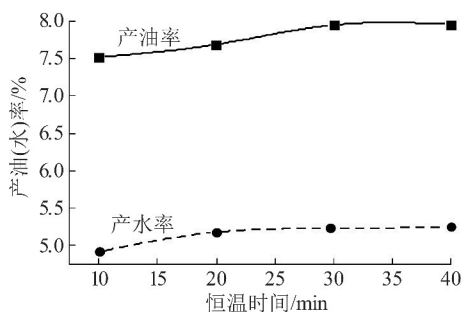


图 3 末页岩产油(水)率与恒温时间的关系

Fig. 3 Relation between shale oil(water) production and time at constant temperature

由图 3 可知,末页岩热解产油率随热解恒温时间的增大而升高,恒温时间超过 30 min 后,末页岩热解产油率变化趋于平稳。这是因为热解恒温时间的增加使热解过程进行的更加充分,产油率提高,但随恒温时间超过 30 min 后,二次反应的抑制作用减弱,根据化学反应平衡原理,一次反应气体产物发生的二次反应中,多数可逆反应向化学平衡移动^[14]。

热解水产率随恒温时间的延长,先增加后趋于平稳。这主要是因为恒温时间不足时,末页岩热解不充分,产水率提高;恒温时间增加后热解反应充分,二次反应达到平衡,产水率趋于稳定^[7]。

2.3 热载气体流量对末页岩热解的影响

相同试验条件下(加煤量 20 g、热解终温 540 ℃、终温恒温时间 20 min),测试了载气流量 100、200、300、400 mL/min 对末页岩热解的影响,并对热解产油(水)率进行分析,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,末页岩的热解产油率随热载气体流量的增大而升高,热载气体流量大于 300 mL/min 后变化趋于平缓。这是因为流量越大越利于热载气将残留在煤焦颗粒内部或表面的挥发分带出,尤其是煤焦颗粒表面残余挥发分的气化可使煤焦颗粒表面小孔打开,形成丰富的空隙,利于内部残余挥发分析出^[13]。此外,热载气流的增大可以更顺利的将易生成的热解产物带出,抑制其二次裂解,提高焦油产

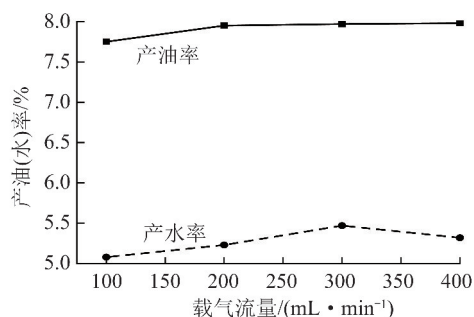


图 4 末页岩产油(水)率与载气流量的关系

Fig. 4 Relation between shale oil(water) production and flow velocity of carrier gas

率^[18]。当热载气体流量超过 300 mL/min 后,末页岩内部残余挥发分的扩散将受孔隙结构的限制,挥发分扩散达到平衡,热解产油率趋于稳定^[19]。

热解水产率随载气流量的增大而先增大后减小,载气流量在 300 mL/min 时,热解水产率达到极大值 5.47%,主要因为较大的载气流量抑制了二次裂解。

2.4 最优条件下末页岩的热解反应

综上所述,热解的温度、终温恒温时间、载气流量对末页岩热解均有不同的影响,试验确定末页岩热解最优反应条件是:加煤量 20 g,热解终温 540 ℃,终温恒温时间 30 min,载气流量 300 mL/min。在最优热解试验条件下对末页岩进行热解试验,对热解所得焦油、热解水、半焦和煤气的产率进行测定,分别为 8.17%、5.4%、79.76%、6.67%。

对比发现,最优条件下原料单独热解的产油率、产水率、产气率要比铝甑试验得到的产率有所提高。首先可能是因为末页岩充分热解的温度要高于铝甑试验的温度,540 ℃ 末页岩得到充分热解;其次,单独热解试验中通入热载气体,提高了末页岩挥发分的带出率。此外,恒温时间的增加也促进了末页岩热解反应的充分进行。因此,热解试验比铝甑试验有更高的产油率、产水率和产气率。

3 结 论

1) 末页岩的热解受热解温度影响明显,产油率先增大后减小,试验条件下在 540 ℃ 达到极大值 7.95%。

2) 随着热解恒温时间的增加末页岩热解产油率先升高后趋于稳定,在试验温度下恒温时间超过 30 min,热解反应达到平衡。

3) 末页岩热解产油率随热载气体流量的增大

有所升高,在热载气体流量大于 300 mL/min 后变化趋于平缓,内部析出的挥发分扩散达到平衡;热解水产率则先增大后减小。

4) 最优热解条件下原料单独热解的产油率、产水率、产气率要比铝甑试验得到的产率有所提高。

参考文献 (References):

- [1] JAMES W Bunker, PETER M Crawford, HARRY R Johnson. Is oil shale America's answer to peak-oil challenge[J]. Oil & Gas Journal, 2004, 102(36): 10-12.
- [2] 张立栋, 刘洪鹏, 贾春霞, 等. 我国油页岩综合利用相关研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(11): 2359-2363.
ZHANG Lidong, LIU Hongpeng, JIA Chunxia, et al. Research-progress of comprehensive utilization of oil shale in China[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(11): 2359-2363.
- [3] DYNI J R. Geology and resources of some world oil shale oil deposits[J]. Shale, 2003, 20(3): 193-252.
- [4] 甘艳萍. 粉煤低温快速热解主要影响因素的基础性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
- [5] 王向辉, 门卓武, 许明, 等. 低阶煤粉煤热解提质技术研究现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 36-41.
WANG Xianghui, MEN Zhuowu, XU Ming, et al. Research status and development proposals on pyrolysis techniques of low rank pulverized coal[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 36-41.
- [6] XIN Ru, CHENG Zhiqiang, SONG Lihua, et al. Experimental and computational studies on the average molecular structure of Chinese Huadian oil shale kerogen[J]. Journal of molecular Structure, 2012, 1030(51): 10-18.
- [7] 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 Huan, 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.
- [8] 李艳昌, 吴丹, 韩光, 等. 抚顺油页岩热解特性及产物分析[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2014, 33(12): 1613-1616.
LI Yanchang, WU Dan, HAN Guang, et al. Pyrolysis characteristic and production analysis of Fushun oil shale[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2014, 33(12): 1613-1616.
- [9] 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.
- [10] 常娜, 甘艳萍, 陈延信. 升温速率及热解温度对煤热解过程的影响[J]. 煤炭转化, 2012, 35(3): 1-5.
CHANG Na, GAN Yanping, CHEN Yanxin. Study on the effects of heating rate and temperature to coal pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2012, 35(3): 1-5.
- [11] 李宝毅, 罗威, 刘天琳, 等. 油页岩低温干馏不同阶段的产物特征[J]. 世界地质, 2015, 34(3): 870-878.
LI Baoyi, LUO Wei, LIU Tianlin, et al. Characteristics of grading low temperature carbonization products of oil shale[J]. Global Geology, 2015, 34(3): 870-878.
- [12] 刘源, 贺新福, 杨伏生, 等. 热解温度及气氛变化对神府煤热解产物分布的影响[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S2): 497-504.
LIU Yuan, HE Xinfu, YANG Fusheng, et al. Impacts of pyrolysis temperature and atmosphere on product distribution of Shenfu coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S2): 497-504.
- [13] 杨海平, 陈汉平, 鞠付栋, 等. 热解温度对神府煤热解与气化特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(8): 40-45.
YANG Haiping, CHEN Hanping, JU Fudong, et al. Influence of temperature on coal pyrolysis and char gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(8): 40-45.
- [14] 陈永利, 何榕. 煤热解过程中二次反应作用建模[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2011, 51(5): 672-676.
CHEN Yongli, HE Rong. Modeling of secondary reaction effects on coal pyrolysis[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2011, 51(5): 672-676.
- [15] 吴爱坪, 潘铁英, 史新梅, 等. 中低阶煤热解过程中自由基的研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(5): 1-5.
WU Aiping, PAN Tieying, SHI Xinmei, et al. Study on free radicals in low rank coal pyrolysis process[J]. Coal Conversion, 2012, 35(5): 1-5.
- [16] 夏芝香, 岑建孟, 唐巍, 等. 热解温度对 2 种煤在流化床中热解产物的影响[J]. 动力工程学报, 2015, 35(10): 792-797, 839.
XIA Zhixiang, CEN Jianmeng, TANG Wei, et al. Effects of pyrolysis temperature on pyrolysis products of two kinds of coal in a fluidized-bed reactor[J]. Chinese Journal of Power Engineering, 2015, 35(10): 792-797, 839.
- [17] 伍天洪, 关平. 恒温时间对煤热解实验开放性的影响[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(1): 93-98.
WU Tianhong, GUAN Ping. The effects of the time of constant temperature on the pyrolysis of the low maturation coal sampled from shenshan in Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1): 93-98.
- [18] 修健. 低含油率油页岩的热解研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [19] 陈川, 张守玉, 刘大海, 等. 新疆高钠煤中钠的赋存形态及其对燃烧过程的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(7): 832-838.
CHEN Chuan, ZHANG Shouyu, LIU Dahai, et al. Existence form of sodium in high sodium coals from Xinjiang and its effect on combustion process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(7): 832-838.