

水分对神东煤热解产物分布的影响

许明,高鹏,门卓武,王向辉,李初福
(北京低碳清洁能源研究所,北京 102211)

摘要:为考察原料煤中水分对神东煤热解产物分布的影响,通过格金试验和固体热载体小试试验研究了神东煤中水分对热解特性的影响,得到神东煤在不同水分下热解产物的分布规律。格金试验表明,水分对神东煤热解产物中焦油和热解气收率有显著影响。随着水分降低,神东煤热解产物中焦油收率从9.98%降至4.92%,热解气收率从8.47%上升至11.07%,热解水收率从2.74%上升到5.94%。小试试验结果与格金试验趋势基本相同。随着原料煤中水分的降低,焦油收率下降,热解气收率上升;未经干燥的原煤在不同温度下热解的焦油收率比干燥后煤样平均高2.17%,热解气收率平均低1.58%。热解温度对H₂和CO比例影响较大,对其他气体比例影响较小。研究结果表明,水分对神东煤的热解过程及其热解产物分布有显著影响,热解原料煤中水分的增加有利于抑制神东煤热解水和热解气的生成,提高焦油收率,因此有望通过控制原料煤中的水分来调节热解产物的分布。

关键词:煤热解;水分;产物分布;神东煤

中图分类号:TQ536.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)01-0052-05

Effects of moisture on pyrolysis products distribution of Shendong coal

XU Ming, GAO Peng, MEN Zhuowu, WANG Xianghui, LI Chufu

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: To investigate the effects of moisture of feed coal on the pyrolysis products distribution of Shendong coal, Gray-King and kilogram-scale pyrolysis with solid heat carrier experiments were conducted to investigate the products distribution under different moisture. The results of Gray-King experiments showed that moisture had significant influence on the ratio of coal tar and pyrolysis gas. The tar yield percent decreased from 9.98% to 4.92% as moisture decreased, while pyrolysis gas yield increased from 8.47% to 11.07% and pyrolysis water yield increased from 2.74% to 5.94%. The results of kilogram-scale experimental equipment illustrated the similar tendency as the Gray-King experiments. As moisture decreased, the yield of tar decreased while the yield of pyrolysis gas increased. The pyrolysis tar yield of coal without drying treatment was 2.17% higher than that of coal with drying treatment, while the pyrolysis gas yield was 1.58% lower. The analysis results showed that the pyrolysis temperature had influence on the content of H₂ and CO. The increasing moisture had benefit for the reduce of pyrolysis water and gas while yielding more tar. Therefore, the distribution of pyrolysis products could be adjusted by controlling the moisture of feed coal.

Key words: pyrolysis; moisture; product distribution; Shendong coal

0 引言

煤热解是一种利用煤炭本身组成与结构特征生产替代紧缺油气资源的煤温和转化过程。虽然油气产率远低于液化和气化过程,但从生产替代油气的

角度分析,煤热解工艺转化条件温和、工艺流程短、煤种适应性宽、能效高、水耗低。国内研究者对煤热解开展了大量基础研究工作并开发了多种热解技术和工艺^[1-3]。对煤热解过程的基础研究工作主要集中于反应条件对煤热解特性的影响,包括预处

收稿日期:2016-03-20;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.010

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA05A202)

作者简介:许明(1979—),男,河北沧州人,高级工程师,博士,研究方向为煤炭清洁利用。E-mail:xuming@nicenergy.com

引用格式:许明,高鹏,门卓武,等.水分对神东煤热解产物分布的影响[J].洁净煤技术,2017,23(1):52-56.

XU Ming, GAO Peng, MEN Zhuowu, et al. Effects of moisture on pyrolysis products distribution of Shendong coal[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 52-56.

理^[4]、反应气氛^[5-6]、温度和压力等。而煤的水分对煤热解特性和热解产物的分布影响的研究相对较少,Krebs等^[7]研究了煤热解过程中水分和积碳的关系,发现水分对积碳的速度和沉积的形式有明显影响。Butuzova等^[8]研究了水分对煤热解和加氢过程的影响,发现煤的内水和外水中部分会与煤不可逆结合,并直接影响其参与热化学反应,影响热解产物的分布。Hayashi等^[9]研究发现煤中水分在快速加热下会参与水解等热化学反应,进而转化为液体产物或半焦中的羟基,或抑制内在羟基转化成热解水。胡二峰等^[10]通过在有内构件(传热板和中心集气管)固定床反应器中研究不同水分煤的热解特性,考察了两反应器中煤料的升温特性、热解产物分

布、焦油品质以及气体产物组成和半焦热值。由于煤的特性与产地密切相关,因此不同煤种的试验结果可能存在较大差异,笔者重点研究神东煤在不同干燥温度下对热解反应产物分布的影响,通过格金试验和小试试验研究神东煤中水分对热解特性的影响,得到神东煤在不同水分下热解产物的分布规律,为工业装置的设计提供基础数据。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用煤样为神东煤,随机取3组不同煤样,分别命名为1号、2号、3号煤样,工业分析和元素分析见表1。

表1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal samples

样品	工业分析/%					元素分析/%				
	M_t	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	$S_{t,daf}$
1号	11.53	8.51	8.15	36.57	63.43	80.86	4.45	13.45	0.97	0.27
2号	12.15	8.74	8.32	36.65	63.35	80.97	4.41	13.37	0.95	0.30
3号	11.86	8.61	8.26	36.71	63.29	80.94	4.42	13.37	0.96	0.29

由表1可以看出,神东煤的性质相对稳定,全水约12%;灰分很低,约8%;挥发分约37%;固定碳约63%;氮和硫含量都较低,分别低于1.00%和0.30%。

1.2 格金试验

格金试验按照GB/T 1341—2007《煤的格金低温干馏试验方法》进行,将热解炉加热至300℃后恒温,将装有20g煤样的热解管插入炉内,以5℃/min升温速度将热解炉加热至600℃,并在此温度下保持15min后停止加热。煤样分解产生的焦油、水和气体经热解管支管进入锥形瓶,焦油和水在锥形瓶中冷凝,气体由导气管排出。称取所得焦油、热解水、半焦和气体的质量,计算各产物的收率。

1.3 小试试验

小试试验采用自主开发的固体热载体煤快速热解试验装置(图1)。煤在干燥器中经加热干燥脱水后,与热载体加热器中预热的高温热载体同时进入热解反应器内混合热解,热解气体产物进入冷凝收集系统后实现气液分离,液体产物收集在产物罐而气体产物进入气柜计量。热解完成后,固体产物和热载体进入反应器下部的焦砂罐,冷却降温后进行

分离。液体产物通过蒸馏测定其中水分。

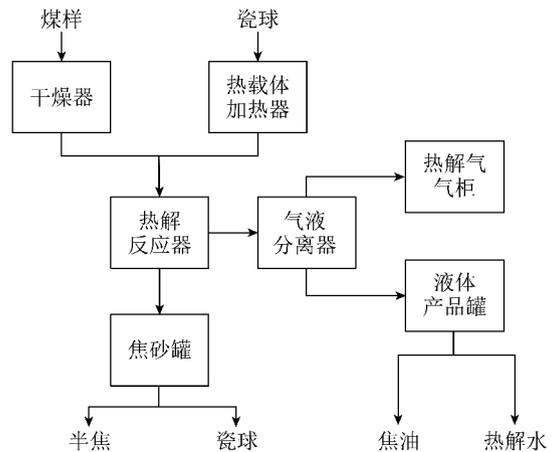


图1 固体热载体煤快速热解试验流程

Fig. 1 Flowchart of coal fast pyrolysis experiment with solid heat carrier

试验煤样粒度为3~6mm,每次试验煤的加料量为500g左右,热载体采用3mm瓷球,瓷球与煤的质量比为5:1,热解温度为580~600℃,热解时间为40min。

1.4 热解试验

煤热解试验方案如图2所示。原煤制备煤样后分别进行格金试验和小试热解试验。格金试验所用

煤样为原煤、空气干燥煤样和不同温度下(120、150、180和200℃)干燥的煤样;小试试验中,3~6 mm原煤进入干燥器在150℃下干燥1 h后进入热解器和热载体瓷球混合后热解,之后对热解产物进行分析,与格金试验结果进行对比验证。

2 结果与讨论

2.1 格金试验结果

对未干燥原煤、空气干燥煤样以及不同干燥温度下干燥的煤样进行了格金试验分析,每组试验采用3批样品,试验结果取平均值。神东煤的格金试验结果见表2。

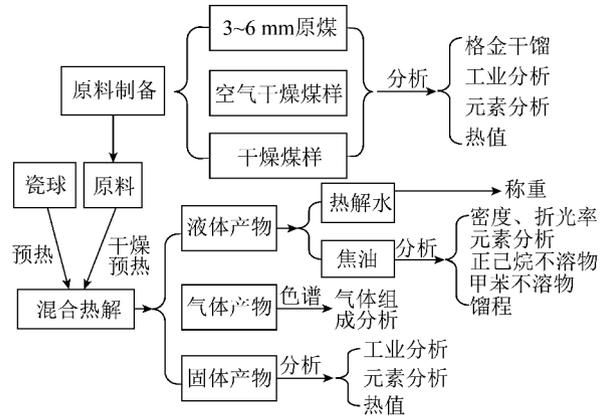


图2 煤热解试验方案

Fig. 2 Experimental scheme of coal pyrolysis

表2 神东煤的格金试验结果

Table 2 Gray-King experimental results of Shendong coal

样品	$M_{ad}/\%$	$M_1/\%$	焦油收率/%	热解气收率/%	半焦收率/%	热解水收率/%	液体产物收率/%	气液产物收率/%
原煤	8.51	11.25	9.98	8.47	70.30	2.74	12.72	21.19
空气干燥煤	7.19	11.00	9.05	8.23	71.72	3.81	12.86	21.09
120℃干燥煤	4.58	9.50	7.72	8.96	73.82	4.92	12.64	21.60
150℃干燥煤	3.71	8.25	7.42	9.68	74.65	4.54	11.96	21.64
180℃干燥煤	1.56	7.50	4.92	10.68	76.90	5.94	10.86	21.54
200℃干燥煤	1.39	6.50	5.35	11.07	77.08	5.11	10.46	21.53

注:热解水由试验收集到的干馏总水分减去 M_{ad} 得到。

由表2可知,随干燥温度升高,原料煤中全水整体呈下降趋势,由11.25%下降到6.50%,其中游离水由8.51%下降到1.39%。随干燥温度升高,神东煤热解产物中液体产物(热解水和焦油)的收率总体呈下降趋势,下降2.26%,同时热解气体产物收率呈上升趋势,上升2.6%;不同干燥温度下,总的热解产物(焦油、热解水和热解气)收率基本稳定,约21%。随干燥温度升高,神东煤热解产物中焦油收率从9.98%降至4.92%,同时热解水收率从2.74%上升到5.94%,热解气收率从8.47%上升至11.07%,半焦收率从70.30%上升至77.08%。

2.2 小试试验结果

为了验证格金试验结果,在固体热载体煤快速热解试验装置上对原煤和150℃下干燥煤样分别进行小试试验。在3组不同温度下,未经干燥的原煤及150℃下干燥1 h的煤样(干燥煤)分别与800~900℃的热载体瓷球混合热解,每组试验进行3次取平均值。神东煤热解产物分布见表3。由表3可知,小试试验结果与格金试验结果趋势基本相同。随着原料煤中水分降低,焦油收率下降,热解气收率

上升;未经干燥的原煤在不同温度下热解的焦油收率比干燥后煤样平均高2.17%,热解气收率平均低1.58%,半焦收率平均低2.75%;随着热解温度的提高,热解气液产物收率升高,半焦收率降低。

采用Agilent公司的GC-7890A气相色谱对气体组成进行分析。未干燥的神东煤热解气的组成分布见表4。由表4可知,气体中的主要成分为 H_2 、 CH_4 和CO,三者总含量约为75%;热解温度对 H_2 和CO比例影响较大,对其他气体比例影响较小。

干燥后热解的神东煤热解气的组成分布见表5。由表5可知,干燥后热解的神东煤与未干燥热解得到的气体组成基本相同,气体中的主要成分为 H_2 、 CH_4 和CO,热解温度对 H_2 和CO比例影响较大,对其他气体比例影响较小。

综合格金试验和小试试验结果,水分对神东煤的热解过程及其热解产物分布有显著的影响。对于神东煤,热解原料煤中水分的增加有利于抑制热解水和热解气的生成,提高焦油收率。原因可能是随着水分的增加,发生了氢的转移反应,改变了煤热解产物的分子结构。文献[7]中研究了水热处理对煤

表3 神东煤热解产物分布

Table 3 Pyrolysis products distribution of Shendong coal

样品	反应终温/°C	焦油收率/%	热解水收率/%	热解气收率/%	气液产物收率/%	半焦收率/%
原煤	580	7.91	1.45	7.51	16.87	74.62
原煤	590	8.20	1.51	7.79	17.50	73.89
原煤	600	8.47	1.75	8.15	18.37	73.12
干燥煤	580	5.86	4.10	8.97	18.93	77.36
干燥煤	590	6.06	4.31	9.52	19.89	76.39
干燥煤	600	6.15	4.31	9.70	20.16	76.12

表4 未干燥神东煤热解气组成分布

Table 4 Pyrolysis gas components of Shendong coal without drying

热解温度/°C	体积分数/%								
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀
580	21.64	32.43	21.29	12.91	4.63	1.70	3.22	1.70	0.50
590	25.78	31.93	18.00	12.66	5.11	1.52	2.89	1.67	0.43
600	25.83	31.97	16.83	12.48	5.36	1.74	3.32	1.91	0.56

表5 干燥后热解的神东煤热解气的组成分布

Table 5 Pyrolysis gas components of dried Shendong coal

热解温度/°C	体积分数/%								
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀
580	22.34	32.87	21.01	12.23	4.72	1.68	3.18	1.64	0.51
590	25.92	31.62	18.16	12.46	5.27	1.61	2.92	1.69	0.45
600	26.24	31.67	16.75	12.54	5.47	1.58	3.41	1.73	0.61

热解产物分布的影响,结果表明,煤样加水经过水热处理后煤中分子有机结构中的弱化学键有一定断裂,含氧官能团减少,热解时易断裂形成焦油,热解水产率降低。本文研究结果也说明,有望通过控制原料煤中水分,调节热解产物中油气比例。

不同干燥温度下神东煤的热值如图3所示。

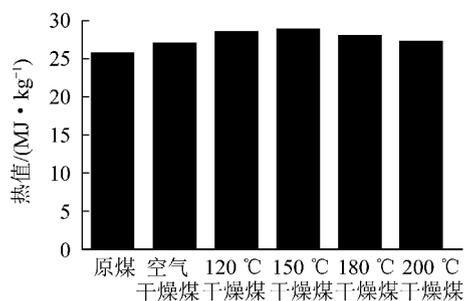


图3 不同干燥温度下神东煤的热值

Fig. 3 Calorific value of Shendong coal in different drying temperature

由图3可知,神东煤的热值随干燥温度的升高

先升高而后降低,150 °C左右时热值最高,说明150 °C前主要是以蒸发水分为主,干燥温度超过150 °C后会有少量挥发分损失,造成热值降低。

3 结论

1) 格金试验表明,水分对神东煤热解产物中焦油和热解气比例有显著影响。随干燥温度升高,神东煤热解产物中液体产物(热解水和焦油)的收率总体下降2.26%,热解气体产物收率上升2.60%;神东煤热解产物中焦油收率从9.98%降至4.92%,热解水收率从2.74%上升到5.94%,热解气收率从8.47%上升至11.07%,半焦收率从70.30%上升至77.08%。

2) 小试试验结果与格金试验结果趋势基本相同。未经干燥的原煤在不同温度下热解的焦油收率比干燥后煤样平均高2.17%,热解气收率平均低1.58%,半焦收率平均低2.75%;未干燥的神东煤

热解气中的主要成分为 H_2 、 CH_4 和 CO , 三者总含量约为 75%; 热解温度对 H_2 和 CO 比例影响较大, 对其他气体比例影响较小。干燥后热解的神东煤与未干燥热解得到的气体组成基本相同, 气体中的主要成分为 H_2 、 CH_4 和 CO , 热解温度对 H_2 和 CO 比例影响较大, 对其他气体比例影响较小。

3) 水分对神东煤的热解过程及其热解产物分布有显著的影响。对于神东煤, 热解原料煤中水分的增加有利于抑制热解水和热解气的生成, 提高焦油收率。神东煤的热值随干燥温度的升高先升高而后降低, 150 °C 左右时热值最高, 说明 150 °C 前主要是以蒸发水分为主, 干燥温度超过 150 °C 后会有少量挥发分损失, 造成热值降低。

参考文献 (References):

[1] 赵鹏, 李文博, 梁江朋, 等. 低阶煤提质技术现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(1): 37-40.

Zhao Peng, Li Wenbo, Liang Jiangpeng, et al. Status and development of low rank coal upgrading technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 37-40.

[2] 刘书贤, 门卓武, 郭屹, 等. 块煤热解提质工艺及反应器开发进展[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4): 67-73.

Liu Shuxian, Men Zhuowu, Guo Yi, et al. Status and development of lump coal pyrolysis and reactor design technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 67-73.

[3] 李文英, 喻长连, 李晓红, 等. 褐煤固体热载体催化热解研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(5): 111-115.

Li Wenying, Yu Changlian, Li Xiaohong, et al. Research progress on catalysis thermolysis of lignite solid heat carrier[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(5): 111-115.

[4] 董鹏伟, 岳君容, 高士秋, 等. 热预处理影响褐煤热解行为研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(8): 897-905.

Dong Pengwei, Yue Junrong, Gao Shiqiu, et al. Influence of thermal pretreatment on pyrolysis of lignite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(8): 897-905.

[5] 张晓方, 金玲, 熊燃, 等. 热分解气氛对流化床煤热解制油的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2299-2307.

Zhang Xiaofang, Jin Lin, Xiong Ran, et al. Effect of reaction atmosphere on tar production from coal pyrolysis in fluidized bed reactor[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2009, 60(9): 2299-2307.

[6] 史雪君, 汪勤亚, 马委元, 等. 反应气氛对平朔煤热解反应性能的影响[J]. 煤炭转化, 2014, 31(3): 5-9.

Shi Xuejun, Wang Qinya, Ma Weiyuan, et al. Study on reactivity of pyrolysis of Pingshuo coal in different reactive gas[J]. Coal Conversion, 2014, 31(3): 5-9.

[7] Krebs V, Furdin G, Maréché J F, et al. Effects of coal moisture content on carbon deposition in coke ovens[J]. Fuel, 1996, 75(8): 979-986.

[8] Butuzova L, Razvigorova M, Krzton A, et al. The effect of water on the yield and structure of the products of brown coal pyrolysis and hydrogenation[J]. Fuel, 1998, 77(6): 639-643.

[9] Hayashi J I, Iwatsuki M, Morishita K, et al. Roles of inherent metallic species in secondary reactions of tar and char during rapid pyrolysis of brown coals in a drop-tube reactor[J]. Fuel, 2002, 81(15): 1977-1987.

[10] 胡二峰, 张纯, 武荣成, 等. 内构件固定床反应器中不同水分煤的热解特性[J]. 化工学报, 2015, 66(7): 2656-2663.

Hu Erfeng, Zhang Chun, Wu Rongcheng, et al. Pyrolysis of coal with different moisture contents in fixed-bed reactor with internals[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2015, 66(7): 2656-2663.

(上接第 51 页)

[15] Wang Haijun, Feng Yanhui, Zhang Xinxin, et al. Study of coal hydrolysis and desulfurization by ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2015, 145: 241-248.

[16] Li Guangyue, Ding Junxai, Zhang Hang, et al. ReaxFF simulations of hydrothermal treatment of lignite and its impact on chemical structures[J]. Fuel, 2015, 154: 243-251.

[17] Zhan Jinhui, Wu Rongcheng, Liu Xiaoxing, et al. Preliminary understanding of initial reaction process for subbituminous coal pyrolysis with molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2014, 134: 283-292.

[18] 刘健, 李晓霞, 郭力, 等. 反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟结果分析工具 VARxMD[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(6): 641-647.

Liu Jian, Li Xiaoxia, Guo Li, et al. VARxMD, a new tool for reaction analysis of ReaxFF MD simulations[J]. Computers and Ap-

plied Chemistry, 2014, 31(6): 641-647.

[19] Zhang Hang, Li Guangyue, Wang Feng, et al. A post-processing program for ReaxFF simulation of chemical structural model of coal[J]. Communications in Computational Chemistry, 2014, 2(1): 1-8.

[20] Yan Guochao, Zhang Zhiqiang, Yan Kefeng. Reactive molecular dynamics simulations of the initial stage of brown coal oxidation at high temperatures[J]. Molecular Physics, 2013, 111(1): 147-156.

[21] Zhang Jinli, Weng Xiaoxia, Han You, et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production; a combined ReaxFF and DFT study[J]. Fuel, 2013, 108: 682-690.

[22] Chen Bo, Wei Xianrong, Yang Zhusheng, et al. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of lignite depolymerization in supercritical methanol with lignite-related model compounds[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2): 984-989.