

煤热解过程中富氢燃料气体组分的研究

包一岑 陈吉浩

陕西煤田地质工程科技有限公司 陕西 西安 710054

摘要: 本实验以陕西彬县煤样为研究对象,通过固定式热解床对煤样进行热解裂解产生富氢燃料气体和液体油产品。通过改变煤样热解温度(450℃、500℃、550℃和600℃)和热解时间(3min、5min、10min和15min)研究热解条件对富氢燃料气体组分和液体油产品产量的影响。结果表明:(1)终温600℃时焦油产量最大为0.32g,气体产量最大为1.44g,终温600℃是研究煤焦油裂解产气的最佳温度;450℃到550℃热解气体中CH₄含量最大,温度到达600℃时热解气体中H₂含量最大。(2)终温600℃恒温热解气体中H₂组分的含量最高,焦油产量基本不变。

关键词: 热解,富氢燃料气体,焦油

1 引言

煤的洁净利用是通过热解的方式将煤转化为对环境对人体危害小的利用途径广泛的清洁能源进行利用^[1]。煤经过热解产生焦油、热解气和焦炭^[2],焦油用于制取动力燃料油以及经过提纯制备成汽油和柴油调和油,还可以在煤焦油中提炼较多的化工产品;热解气中含有较多的燃料气体,例如氢气、甲烷、一氧化碳等可燃气体^[3],可作为工业燃料燃烧发电以及城市煤气使用,提高煤的利用效率;同时生成的焦炭也可以作为燃料燃烧发电、发热供暖等使用,焦油、热解气和半焦的广泛利用途径大大提高了煤的综合利用效率,逐渐体现出巨大的经济价值,对能源高效利用和环境保护有重要的意义^[4]。

煤的低温热解干馏要比煤的气化和液化工艺过程简单,加工条件温和,生产设备简单,投资少。温度是影响煤热解的重要因素之一,其对生成初级热解产物和挥发分的二次反应都有很大的影响作用。Xu^[5,6]等人研究了七种煤的热解特性,并考察了热解温度对煤的热解特性及二次反应的影响,发现在600℃以下二次反应几乎不存在,初次挥发分不会发生裂解和再聚合反应,此温度段焦油收率较高,半焦和热解气收率较低。当温度达到600℃以上,二次反应随之加剧,导致初次挥发分发生裂解和再聚合反应,部分焦油被裂解为气体,导致焦油收率减少,而半焦和气体收率增加。一次热解气态产物(气体、焦油)以及固态产物(半焦)在热解区的停留时间对最终的热解产物有影响。Xu^[7]等研究发现,随着停留时间的增加焦油的产量下降,而热解气体产物和轻质烃类的收率提高,并且焦油的组分分布和含量发生变化。苗青^[8]对煤进行了热解实验,研究了煤热解过程气体停留时间对热解反应的影响,实验发现,随着停留时间的增加,热解气体收率显著增加,焦油收率先增加后降

低,固体半焦中残留挥发分降低,H/C下降。经过研究发现相比于次烟煤和褐煤,烟煤热解的产物焦油较多,烃类气体、水和CO₂较少,煤热解生产煤焦油适用于焦油裂解制备燃料气体的实验研究。本研究陕西彬县煤样为研究对象,采用固定床热解炉对煤样进行热解反应,对其热解产物的分布规律进行分析研究。

2 实验部分

2.1 实验材料

实验用煤产自陕西彬县,煤样粒径为3~5mm,工业分析及元素分析见表1。

表1 煤样的工业分析和元素分析(%)

工业分析/%				元素分析/%				
Mad	Aad	Vad	FCad	C	H	O	N	S
4.99	11.87	32.79	50.35	62.22	3.720	12.28	0.89	1.18

2.2 实验流程及条件

实验时,在热解炉中放入15g煤样,打开氮气瓶,使整个系统充满氮气,首先煤发生催化热解反应,生成的热解产物进入装丙酮锥形瓶,将催化热解的液相成分收集,气相成分经过硅胶干燥剂干燥被质量流量计计量后,利用集气袋收集检测。在油气分离收集系统中,裂解产物经过装有300ml丙酮的锥形瓶再进行冷凝回流收集焦油,剩余的气体再次经过装有200ml丙酮的锥形瓶,保证的焦油全部吸收,经过干燥的气体进入流量计统计体积,然后被收集检测。实验结束后将反应管和冷凝管中附着的焦油采用丙酮洗涤,并将所有含有焦油的丙酮溶液汇集到一起,采用无水硫酸钠收集焦油中的水分,然后采用旋转蒸发的方法除去丙酮,收集焦油并称量质量,之后进行模拟蒸馏分析。将焦油和气体成分采用气相色谱进行检测,分析气体和焦油组分变化。实验过程中设置热解温度分别为450℃、500℃、550℃和600℃;

设置热解时间分别为3min、5min、10min和15min。

2.3 煤焦油裂解产物的检测

焦油经过催化裂解产生的气体通过集气袋收集，通过GC-2014C气相色谱分析气体成分。气相色谱工作条件如下表1所示。

表1 气相色谱工作条件

检测器	TCD	FID
色谱柱	不锈钢柱 (3m)	不锈钢柱 (3m)
气化室温度 (°C)	360	360
柱箱温度 (°C)	80	80
检测器温度 (°C)	100	150
测定气体		

2.4 表征

煤样的元素分析：原煤采用瑞士Mettler-Toledo TGA/SDTA851°型热重分析仪，实验时载气选用高纯度N₂，气流量为60mL/min，温度区间为24°C-500°C，升温速率为15°C/min。

3 实验结果与讨论

3.1 热解终温对煤热解产物的影响

3.1.1 热解终温对煤热解气体和焦油产量的影响

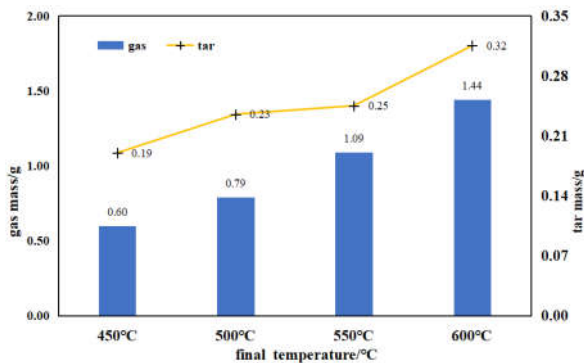


图1 热解终温对煤热解气体和焦油产量的影响

图1是将15g煤样放入热解炉中，分别在终温450°C、500°C、550°C和600°C的条件下热解，煤样热解的气体产物和焦油产量的变化。随着热解温度的增加，生成的气体产物和焦油质量也在增加。煤的热解大致分为三个阶段^[12]，第一阶段是室温到350°C，为干燥脱气，主要是物理变化；第二阶段是350°C至550°C，以解聚和分解为主，大量生成挥发物的煤气和焦油，也是煤粘结成焦的过程；第三阶段是550°C至1000°C，产生二次脱气以缩聚为主，产生的焦油较少，挥发分主要是烃类气体、氢气和碳氧化物。根据表，随着热解温度的增加煤焦的比表面积先增加再减少，也说明了煤是先解聚再缩聚的变化。本实验主要是研究煤热解的第二阶段，温度为450°C时，焦油产量为0.19g，气体产量为0.60g；当终温

为600°C时焦油产量为0.32g，气体产量为1.44g，相对于450°C时焦油和气体分别增加了68.4%和140%，由于600°C是煤热解的第三个阶段，因此缩聚产气量明显增多，也说明此时产生的焦油基本达到最大，是研究煤焦油裂解产气的最佳温度。

3.1.2 热解终温对煤热解气体组分的影响

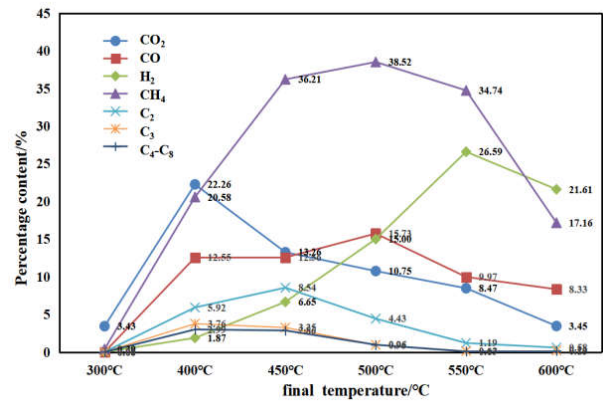


图2 热解终温对煤热解气体成分的影响

图2是煤热解过程中不同终温条件下的气体成分变化。热解气体的主要检测成分是CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂、C₃和C₄ C₈，随着温度的增加，每种气体成分的含量想增加再减少，但是每种气体含量出现最高点的温度不同，CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂、C₃和C₄ C₈含量出现最高温度分别是400°C、500°C、550°C、500°C、450°C、400°C和400°C。煤热解气体中H₂和CH₄的含量较高，CO₂和CO的含量次之，其它气体含量较低。将煤热解气作为富氢燃料气体主要是看CO、H₂和CH₄的总含量，以及H₂和CH₄的总含量，从图2中可以计算得到热解终温为550°C时，CO、H₂和CH₄的总含量最大值为71.3%，H₂和CH₄的总含量最大值为61.32%。400°C到550°C是煤热解的第二热解温度段，此温度段内大量产生煤气和焦油，并且CH₄的含量在每个终温点内均是最大的；当温度到达600°C时，H₂的含量上升，并超过CH₄的含量，主要原因是600°C处在第三温度段内，挥发分主要是烃类气体、氢气和碳氧化物，因此使得H₂的含量上升并达到21.6%。

3.2 恒温时间对热解产物的影响

3.2.1 恒温时间对煤热解气体和液体质量的影响

图3是将15g煤样放入终温600°C的热解炉中，分别恒温热解3min、5min、10min和15min，煤样热解的气体产物和焦油产量的变化。从图3中可以看出，当热解终温为600°C时，随着热解时间增加，气体产量和焦油产量均在增加，但其增加趋势比较缓慢。恒温热解3min焦油产量为0.32g，而恒温热解15min焦油产量为0.37g，恒温热解

15min相比于热解终温600℃焦油产量提高了15.63%。然而,热解气体的产量一直在增加,由于热解终温600℃处在煤热解的第三个阶段,产生二次脱气以缩聚为主,产生的焦油较少,挥发分主要是烃类气体、氢气和碳氧化物,因此产气量一直增加,油品增加较少,恒温热解15min相比于热解终温600℃气体产量提高了17.4%。因此可以证明终温600℃,煤中油品基本被全部热解出,而由于缩聚反应使得气体产量提高。

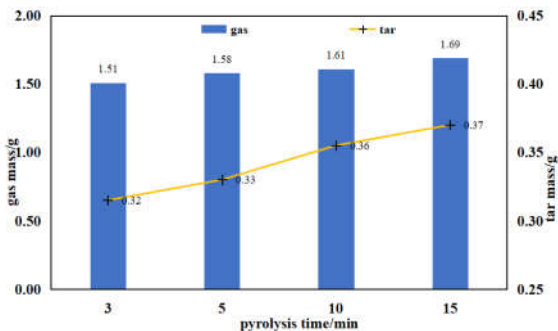


图3 恒温时间对煤热解气体和焦油产量的影响

3.2.2 热解时间对煤热解气体组分的影响

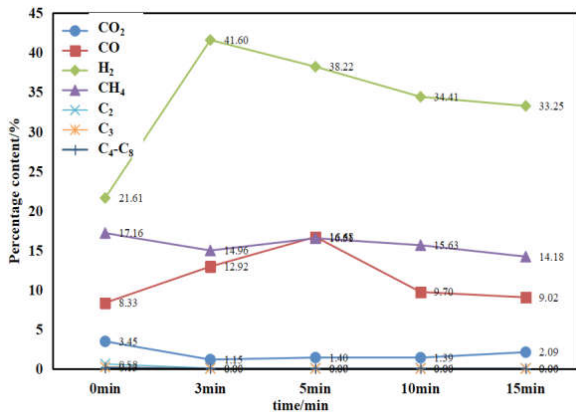


图4 恒温热解时间对煤热解气体成分的影响

图4是在终温600℃条件下不同恒温热解时间对煤热解气体成分的影响,热解气体的检测成分是CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂、C₃和C₄ C₈。从图4中可以看出,在终温600℃的条件下恒温热解,煤热解气体中H₂含量最高,CH₄和CO的含量次之,其它气体含量均比较低。随着恒温时间的增加,H₂含量先增加再减少,但是在不同的恒温热解时间下H₂含量均比0min时的H₂含量高,并且恒温热解3min时H₂含量最高,其值为41.6%。从图4中可以计算得到恒温热解3min时,H₂和CH₄的总含量最高为56.6%;恒温热解5min时,CO、H₂和CH₄的总含量最高为71.4%,由于恒温热解3min和5min时,热解气体中均

含有较高的燃料气体,因此可以作为工业煤热解制备并收集燃料气体的时间点。从图4中还可以看出,热解终温600℃条件下,恒温热解产H₂含量明显比不同终温下产H₂含量高很多,证明证明了恒温600℃的在煤热解第三个阶段脱气的挥发分中氢气产量很高。

4 结论

(1) 终温600℃时油品产量最大为0.32g,气体产量最大为1.44g,终温600℃是研究煤焦油裂解产气的最佳温度;450℃到550℃热解气体中CH₄含量最大,温度到达600℃时热解气体中H₂含量最大。

(2) 在终温600℃恒温热解的条件下,热解气体中氢气组分的含量最高,焦油产量基本不变,因此600℃热解主要是产气体。

参考文献

- [1]梁斌,冯强,白浩隆,武琼,宋华,杨晓辉,蓝天.煤泥干粉在流化床中燃烧特性的实验研究[J].煤炭学报,2018,43(S2):560-567.
- [2]孙泽渊.煤热解技术现状及研究进展[J].辽宁化工,2021,50(5):662-664.
- [3] Luo K,Zhang C, Zhu S, et al. Tar formation during coal pyrolysis under N₂ and CO₂ atmospheres at elevated pressures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 118:130-135.
- [4]孙海勇,杨芊,樊金璐.新疆煤炭及煤化工产业发展现状与趋势分析[J].煤炭经济研究,2020,40(2):57-61.
- [5] Xu Wei-chun, Tomita A. Effect of temperature on the flash pyrolysis of various coals[J]. Fuel, 1987, 66(5): 632.
- [6] Xu Wei-chun, Tomita A. The effects of temperature and residence time on the secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 1989, 21(1): 25-37.
- [7] Xu WC, Tomita A. The Effects of Temperature and Residence Time on the Secondary Reactions of Volatiles from Coal Pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 1989, 21: 25-37.
- [8]苗青,郑化安,张生军,李学强,陈静升,张志刚.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(04):77-82+86.
- [9]张攀威,王波,田文栋,阳绍军,肖云汉.混合方式对CaO/煤焦水蒸气气化反应的影响[J].煤炭学报,2016,41(8):2097-2105.