

固体热载体快速热解粉煤提油中试研究

吕清刚¹, 于旷世^{1, 2}, 朱治平¹, 孟广军¹

(1. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100190)

摘 要: 在设计处理能力为 10 t/h 的固体热载体快速热解粉煤提油半工业试验装置上, 以神木烟煤为试验用煤, 考察装置的运行特性、热解特性和产物分布等。结果表明: 热解煤气中 H₂ 和 CH₄ 含量较高, 低位热值可达到 11 ~ 15 MJ/m³。对焦油的馏程分析表明: 水上油中低于 350 °C 的馏分质量分数达到 47.00%, 获得的半焦挥发分质量分数低, 固定碳质量分数高。

关键词: 固体热载体; 快速热解; 神木烟煤; 循环流化床

中图分类号: TQ520.6 **文献标志码:** A

Pilot plant research on fast pyrolysis of coal in circulating fluidized bed with hot char carrier

LÜ Qing-gang¹, YU Kuang-shi^{1, 2}, ZHU Zhi-ping¹, MENG Guang-jun¹

(1. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Shenmu bituminous coal was pyrolyzed and then gasified in a 10 t/h circulating fluidized bed of coal fast pyrolysis system to investigate the operation characteristics, coal pyrolysis characteristics and product distribution in the fluidized bed pyrolysis reactor. The results show that the contents of H₂ and CH₄ is high in pyrolysis gas with the low heat value of about 11 ~ 15 MJ/m³. The tar distillation range analysis demonstrate that light fraction content is about 47.00%. Proximate analysis of semi-coke clearly displays that the content of fixed carbon content is high and that of volatile is low.

Key words: solid heat carrier; fast pyrolysis; bituminous coal; circulating fluidized bed; shenmu

我国是煤炭资源相对丰富的国家, 而石油及天然气资源贫乏。从我国石油资源的储量与消费增长趋势来看, 石油资源供应不足, 长期短缺已成定局。褐煤、长焰煤等低阶煤具有高挥发分、高含油率等特点。采用合理的工艺对其进行低温热解气化, 可充分利用其中所含高附加值的焦油, 同时获得煤气、半焦等产品, 是煤炭资源高效、低污染综合利用的重要途径。

目前, 实验室规模的热解气化相关研究^[1-6]已广泛开展, 内容涉及热解特性及机理、产物组成及性质、半焦的反应活性及燃烧特性等, 但有关中试规模的试验研究报道较少。固体热载体热解工艺主要有 20 世纪 30 年代前苏联的 ETCh - 175 粉煤快速热解工艺和 1963 年鲁奇开发的 LR 固体热载体热解工艺。浙

江大学^[7-8]建立了 75 t/h 循环流化床多联产装置, 以淮南烟煤为原料, 考察多联产装置的运行特性, 并进行不同热解温度下淮南烟煤的热解规律及半焦燃烧特性试验的研究。浙江大学在 300 MW 循环流化床锅炉上通过技术改造增加热解装置, 实现多联产技术的工程应用, 具有示范意义^[9]。大连理工大学^[10]在平庄建成了处理能力为 150 t/d 的褐煤固体热载体干馏多联产实验装置, 以平庄褐煤为原料完成工业试验, 产生的煤气热值达到 17 MJ/m³左右, 半焦活性较好, 但焦油中含尘较多。大连理工大学与陕西富油科能源有限公司合作的 12 万 t/a 焦油综合利用项目也完成设备安装就位, 正处于试车阶段^[11]。

中国科学院工程热物理研究所从 20 世纪 90 年

代开始对以热解为基础循环流化床多联产技术进行研究^[1-2,12],建立了煤处理量为 10 kg/h 的双流化床热态试验台,完成了煤的气化-燃烧特性和热解-气化特性的实验室关键技术验证,取得了大量试验数据。在神木县洁净煤科技有限公司和济南黄台煤气炉有限公司的支持下,建立了 10 t/h 固体热载体快速热解粉煤提油装置,并于 2010 年 4 月点火调试运行。本文将阐述试验装置的运行特性、神木烟煤热解特性和产物分布特点,为工艺的完善和大型化提供依据。

1 试 验

1.1 试验物料

热解用煤采用粒径为 0~8 mm 的神木烟煤,粒径分布曲线如图 1 所示。该煤种为低灰分、高挥发分的弱黏煤,葛金分析焦油产率为 10.2%,工业分析和

元素分析结果见表 1。

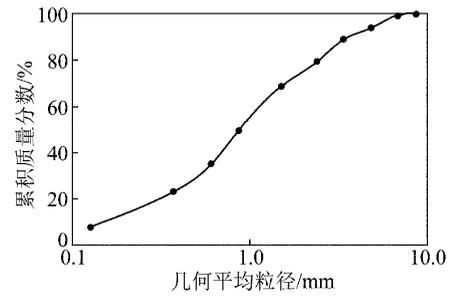


图 1 试验用煤的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of experimental coal

1.2 试验工艺流程

10 t/h 固体热载体快速热解粉煤提油装置采用循环流化床双床技术,集粉煤的热解和气化、半焦的气化于一体,能同时生产焦油、热解煤气和半焦。该装置的系统流程如图 2 所示。

表 1 试验用煤工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of experimental coal

工业分析 / %					$Q_{net,ar} /$ ($MJ \cdot kg^{-1}$)	元素分析 / %				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	V_{daf}	FC_{ad}		C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}
4.50	10.45	32.26	37.93	52.79	25.53	68.90	4.22	0.90	0.38	10.65

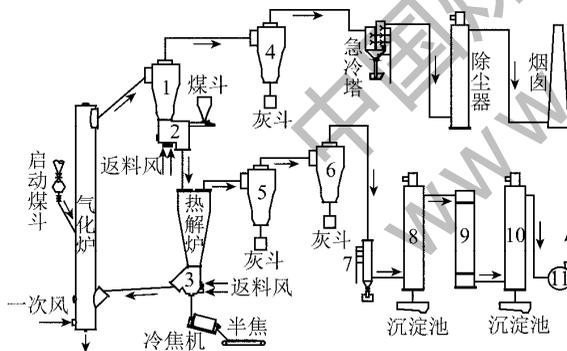


图 2 10 t/h 固体热载体快速热解粉煤提油试验系统流程

Fig. 2 Schematic diagram of the system

- 1—一级高温旋风分离器; 2—上返料器; 3—下返料器;
- 4—二级高温旋风分离器; 5—一级低温旋风分离器;
- 6—二级低温旋风分离器; 7—喷水急冷塔; 8—电捕焦油器;
- 9—间冷器; 10—电捕焦油器; 11—煤气引风机至放散火炬

气化炉中约 820 °C 的高温半焦受气流夹带进入一级高温旋风分离器,被分离后靠重力进入上返料器,破碎的煤经螺旋给料机从上返料器加入热解炉,与上返料器返回的高温循环半焦(热载体)混合,在 550 °C 左右发生快速热解反应,气相热解产物从热解炉的顶部出口排出热解炉,进入低温旋风分离器除尘,除尘后的粗煤气经喷水急冷塔和两级电捕焦油器回收焦油。所有热解半焦靠重力从热解炉的底部排

出,一部分进入冷焦机冷却,由皮带输送至贮焦仓,另一部分经下返料器返回气化炉,与空气发生气化反应。循环固体热载体被加热的同时,经气化炉一级旋风分离器分离进入上返料器,完成一次循环。气化炉烟气经两级旋风分离器进行气固分离和静电除尘后排空处理。

1.3 试验分析方法

1.3.1 煤气成分分析

试验过程中,利用气袋对热解煤气进行采样,采样点在电捕焦油器后的管道上,利用 Agilent GC3000 型气相色谱分析仪对采集到的气体样品进行分析。采用标准气体的保留时间对照法进行定性分析,内标法进行定量分析。

1.3.2 焦油分析

焦油取样点是喷水急冷塔下的沉淀池。焦油分析指对沉淀池中焦油取样的物性分析、组分分析、元素分析和沸程分析。物性分析指依据国家标准或行业标准测定焦油的密度、黏度、凝点、高热值和闪点;组分分析指依据行业标准测定焦油正庚烷可溶物和沥青质的含量;利用元素分析仪测定焦油中 C, H, S, N, O 元素含量;利用气相色谱法测定焦油的沸程分布。

表2 试验装置的连续运行特性

Table 2 Operation conditions of experimental system

参数	条件1		条件2	
	气化炉	热解炉	气化炉	热解炉
平均温度/℃	810	550	820	606
给煤量/(kg·h ⁻¹)	0	3 180	0	3 290
风量 [*] /(m ³ ·h ⁻¹)	3 170		3 180	
煤气量 [*] /(m ³ ·h ⁻¹)		266		255
焦油量/(kg·h ⁻¹)		216		220
半焦量/(kg·h ⁻¹)		1 780		1 840

注: * 表示数据在标准状态下测定。

2 结果与分析

2.1 基本定义

本工艺流程的主要产品焦油和热解煤气都在热解炉中产生。本文中,质量收率指产品的质量相对于给煤量的质量百分数。

假定上返料器返料风中的 N₂ 全部进入热解煤气,煤中氮含量忽略不计。根据煤气色谱分析结果,按氮元素平衡可计算煤气量,不涉及反应机理和反应速度。计算公式为

$$V_g = \frac{(Q_1 + Q_2) X_1}{WX_2} \quad (1)$$

式中, V_g 为煤气产量, m³/h; W 为给煤量, kg/h; Q₁ 和 Q₂ 分别为上返料器松动风和流化风风量, m³/h; X₁ 和 X₂ 分别为空气中和煤气中 N₂ 的体积分数。

本文中半焦产量定义为现场冷焦机实际产出的半焦质量与稳定运行时间之比。计算公式为

$$V_{sc} = \frac{W_{sc}}{t} \quad (2)$$

式中, V_{sc} 为半焦产量, kg/h; W_{sc} 为工况运行期间实际产出半焦质量, kg; t 为工况运行时间。

根据给煤量、煤气量、半焦产量以及煤的元素分析结果、热解煤气色谱分析结果和焦油元素分析结果,通过热解炉碳平衡计算可估算焦油量。计算公式为

$$V_{tar} = \frac{WC_{ad} - V_{sc}C_{ar,sc} - V_{ash}C_{ar,ash}}{C_{tar}} - \frac{12V_g(X_3 + X_4 + X_5)}{22.4 \times (298/273) C_{tar}} \quad (3)$$

式中, V_{tar} 为焦油产量, kg/h; V_{ash} 为飞灰产量, kg/h; X₃, X₄ 和 X₅ 分别为煤气中 CO₂, CO, CH₄ 的体积分数; C_{ad}, C_{ar,sc}, C_{ar,ash} 和 C_{tar} 分别为煤、半焦、飞灰和焦油中碳的质量分数。

2.2 试验装置的调试情况

截至2010年11月底,10 t/h 固体热载体快速热解粉煤提油装置实现了3 d的连续运行。从热解煤气中分离的粉尘冷却和排放是影响长时间连续稳定运行的主要问题。试验装置典型运行特性见表2,运行过程中气化炉和热解炉温度分布如图3所示。

由图3可见,试验装置连续运行时气化炉和热解炉温度基本稳定。通过调节进入热解炉的高温循环热载体量和给煤量,可调节热解炉的温度。由表2可知,热解炉运行温度为550℃,给煤量为3 180 kg/h时,焦油质量收率为6.8%,半焦质量收率达到55%。热解炉调整到606℃时,煤气产量、焦油产量和半焦产量均发生相应变化。

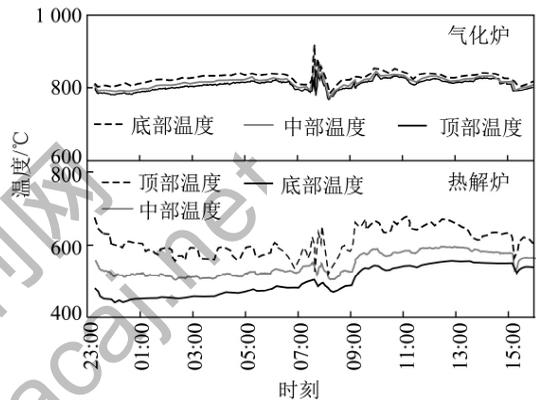


图3 连续运行工况下气化炉和热解炉的温度曲线

Fig. 3 Temperature curves of the gasification furnace and the pyrolysis furnace

采用冷渣机冷却排放的半焦,由于冷却能力偏小,使得排焦量偏小,限制了给煤量。从调试情况看,说明最初的设计标准应该根据调试结果修正。

2.3 热解煤气分析

在试验过程中,对稳定工况下的热解煤气进行取样、分析,可得热解煤气中 H₂ (15.02%) 和 CH₄ (24.72%) 含量较高,低位热值为 11.66 MJ/m³,热值、含氧量(0.62%) 和一氧化碳(9.21%) 含量均达到国家标准^[12]规定的人工煤气二类气标准。热解煤气中 N₂(24.95%) 和 CO₂(16.93%) 含量很高,原因是试验过程中采用空气作为上返料器的返料风,这些返料风全部进入热解气。如果以过热蒸汽或冷却净化后的煤气作为返料风,不会带入 N₂,会使热解煤气的热值提高。该煤气成分扣除上返料器返料风带入的氮气,折算热值达到 15.54 MJ/m³,符合人工煤气一类气标准。

不同工况下的煤气成分对比如图4所示。由图4可知,热解炉温度为606℃时,煤气中 H₂, CH₄ 和 CO 含量均高于热解炉温度为550℃时的值。试验过程中,热解煤气低位热值变化如图5所示。综合图5和表2可知,在试验温度范围内,随着热解炉温度的

上升,热解煤气低位热值从 7.19 MJ/m^3 上升到 11.32 MJ/m^3 ,焦油质量收率略有上升。刘琦、Tyler 等^[13-15]研究表明 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时煤的焦油产率最高。因此,热解炉在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右运行时,可同时获得较高的焦油产率和合格的人工煤气。

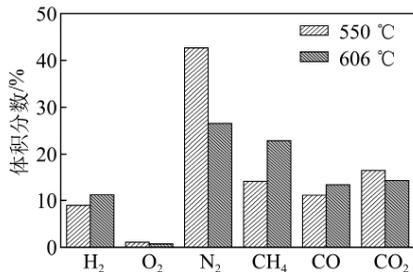


图 4 不同工况下煤气成分对比

Fig. 4 Gas composition at different pyrolysis temperatures

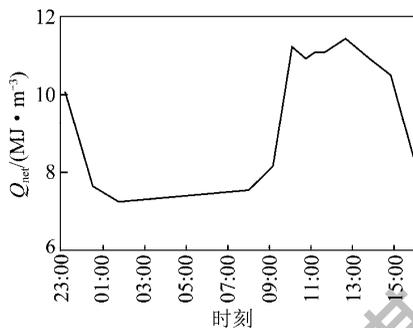


图 5 连续工况下煤气低位热值曲线

Fig. 5 Lower heat value curve

2.4 焦油分析

焦油是固体热载体快速热解粉煤提油工艺的主要产品。试验过程中发现热解煤气的除尘效果是影响焦油品质的关键因素,后续研究中考虑增加高温除尘措施,并考察其对焦油品质等的影响。装置稳定运行时间较短,焦油收集系统达不到工业运行条件,因此调试过程中手工从沉淀池和终极沉淀池中取水上油和水下油进行分析。不同工况下焦油样品的物性和组分含量分析结果见表 3,典型焦油的元素分析结果见表 4。

由表 3 可知,热解炉温度为 $606 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,水上油和水下油的甲苯不溶物含量、沥青质含量均低于热解炉温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的值,黏度和正庚烷可溶物含量高于热解炉温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的值。由表 3 4 可知,水上油黏度远低于水下油,可燃元素 C 和 H 占可燃成分的 95% 以上,热值较高。水下焦油的密度大、黏度高,机械杂质和沥青质含量高,品质较差。水下焦油正庚烷可溶物含量低,C/H 高,这是由于水下油中重质油较多且混有大量煤尘、焦尘造成的。颗粒极细的粉尘、水分和焦油形成稳定的乳化液,其中含有大量多元共

沸体系,为蒸馏分离造成很大困难。

表 3 焦油物性和组分含量分析结果

Table 3 Physical property analysis and compositions of tar

参 数	水上油		水下油	
	550 °C	606 °C	550 °C	606 °C
密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.93	0.94	1.18	1.16
运动黏度/ $(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.98	1.23	2 238.90	1 302.60
凝固点/ $^\circ\text{C}$	19	18	45	40
热值/ $(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	43.41	42.32	35.98	36.65
含水量/%	11.8	9.5	18.6	42.6
杂质(甲苯不溶物)/%	17.70	3.62	48.00	30.40
沥青质/%	15.20	3.19	31.80	23.50
正庚烷可溶物/%	55.30	83.69	1.60	3.50

表 4 典型焦油元素分析结果

Table 4 Ultimate analysis of tar %

样品	C	H	N	S	O
水上油	86.400	10.710	0.210	0.116	2.564
水下油	82.200	6.040	0.560	0.220	11.020

利用气相色谱法测定典型焦油样品的馏程分布,结果见表 5。

表 5 不同热解温度下煤焦油馏分的分布

Table 5 Cut fraction of tar at different pyrolysis

样品	temperatures				%
	<200 °C	200 ~ 350 °C	350 ~ 500 °C	>500 °C	
水上油	9.57	37.43	35.90	17.10	
水下油	0.70	18.25	17.08	63.97	

由表 5 可知,水下油中汽油馏分(<200 °C)占 9.57%,柴油馏分(200 ~ 350 °C)占 37.43%,低于 350 °C 的馏分约占焦油总质量的 47.00%,水上油中直馏馏分含量较多,一次加工即可得到性质稳定的轻质燃料油。水下油中几乎不含汽油馏分,轻质馏分总含量小于 37.00%,渣油含量高达 63.97%。综合以上分析可以看出,热解煤气中煤尘含量高是影响焦油品质的重要因素,重质油的产生降低了焦油品质,易与煤尘混合造成管路堵塞,影响系统的稳定运行。

2.5 热解半焦分析

在稳定工况下,对热解炉排出半焦进行取样。不同工况下半焦样品的工业分析和元素分析见表 6。

由表 6 可知,本工艺生产的半焦产品挥发分质量分数均小于 10.00%,固定碳质量分数大于 68.00%。既可以作为有色金属还原剂、电极材料、制取活性炭原料,又可作为炼焦配煤瘦化剂或型焦原料。

表6 热解半焦的工业分析和元素分析
Table 6 Proximate and ultimate analysis of semi-coke

样品	工业分析/%				$Q_{net,ar}/$ (MJ · kg ⁻¹)	元素分析/%				
	M_{ar}	A_{ar}	V_{daf}	FC_{ar}		C_{ar}	H_{ar}	N_{ar}	S_{ar}	O_{ar}
1	1.55	16.25	3.72	79.14	27.75	79.12	0.90	0.75	0.49	0.94
2	5.48	18.15	8.38	69.97	24.97	71.06	1.10	0.65	0.46	3.10
3	0.56	23.54	9.46	68.72	24.82	70.10	1.42	0.68	0.44	3.26

3 结 论

(1) 试验装置实现了 16 h 连续稳定运行, 产生焦油、半焦和热解煤气。热解炉运行温度 550 °C, 给煤量为 3 180 kg/h 时, 焦油质量收率为 6.8%, 半焦质量收率达到 55%。从热解煤气中分离的粉尘冷却和排放是影响长时间连续稳定运行的主要问题。

(2) 热解煤气中 H₂ 和 CH₄ 含量较高, 低位热值为 11.66 MJ/m³, 热值、含氧量和 CO 含量均达到人工煤气二类气标准; 扣除返料风带入的氮气, 折算的热值达到 15.54 MJ/m³, 符合人工煤气一类气标准。

(3) 热解炉温度升高后, 煤气中 H₂, CH₄ 和 CO 含量均有所升高, 水上油和下水下油的甲苯不溶物含量、沥清质含量降低, 正庚烷可溶物含量升高。

(4) 水上油中低于 350 °C 的馏分含量约占焦油总质量的 47.00%, 一次加工即可得到性质稳定的轻质燃料油。

参考文献:

- [1] Fan Xiaoxu, Lü Qinggang, Na Yongjie, et al. Experimental study on coal multi-generation in dual fluidized beds [J]. Journal of Thermal Science 2007, 16(3): 277-282.
- [2] 吕清刚, 刘琦, 范晓旭, 等. 双流化床煤气化试验研究 [J]. 工程热物理学报 2008, 29(8): 1435-1439.
Lü Qinggang, Liu Qi, Fan Xiaoxu, et al. Experimental study on gasification in dual fluidized beds [J]. Journal of Engineering Thermophysics 2008, 29(8): 1435-1439.
- [3] 何国锋, 戴和武, 金嘉璐, 等. 低温热解煤焦油产率、组成性质与热解温度的关系 [J]. 煤炭学报, 1994, 19(6): 591-596.
He Guofeng, Dai Hewu, Jin Jialu, et al. Relations among yields, characterization of low temperature tars and pyrolysis temperature [J]. Journal of China Coal Society, 1994, 19(6): 591-596.
- [4] 王明敏, 张建胜, 张守玉, 等. 热解条件对煤焦比表面积及孔隙分布的影响 [J]. 煤炭学报 2008, 33(1): 76-79.
Wang Mingmin, Zhang Jiansheng, Zhang Shouyu, et al. Effect of pyrolysis conditions on the char surface area and pore distribution [J]. Journal of China Coal Society 2008, 33(1): 76-79.
- [5] 徐春霞, 徐振刚, 步学朋, 等. 煤焦与水蒸气及 CO₂ 共气化反应性研究 [J]. 煤炭学报 2009, 34(7): 953-956.
Xu Chunxia, Xu Zhengang, Bu Xuepeng, et al. Characteristic study

on the co-gasification of coal chars with CO₂ and steam [J]. Journal of China Coal Society 2009, 34(7): 953-956.

- [6] 刘辉, 吴少华, 孙锐, 等. 快速热解褐煤焦的比表面积及孔隙结构 [J]. 中国电机工程学报 2005, 12(6): 86-90.
Liu Hui, Wu Shaohua, Sun Rui, et al. Specific area and pore structure of lignite char under the condition of fast pyrolysis [J]. Proceedings of the CSEE 2005, 12(6): 86-90.
- [7] 方梦祥, 岑建孟, 石振晶, 等. 75 t/h 循环流化床多联产装置试验研究 [J]. 中国电机工程学报 2010, 30(29): 9-15.
Fang Mengxiang, Cen Jianmeng, Shi Zhenjing, et al. Experimental study on 75 t/h circulating fluidized bed poly-generation system [J]. Proceedings of the CSEE 2010, 30(29): 9-15.
- [8] 王勤辉, 路仲决, 方梦祥, 等. 12 MW 热电气多联产装置的开发 [J]. 燃烧化学学报 2002, 30(2): 141-146.
Wang Qinhui, Luo Zhongyang, Fang Mengxiang, et al. Development of a 12 MW multi-generation of gas, steam and power [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2002, 30(2): 141-146.
- [9] 小龙潭电厂. 小龙潭电厂热电联产方案通过审查 [EB/OL]. <http://www.yunnanpower.cn/showinfo.asp?id=9648> 2010-11-10.
- [11] 神木煤工业有限公司. 富油能源工程建设进度加快、形势喜人 [EB/OL]. <http://smhg2008.com/newsnr.asp?clasicid=34&claseid=109&newsid=735> 2010-8-12.
- [10] 郭树才, 罗长齐, 张代佳, 等. 褐煤固体热载体干馏新技术工业性试验 [J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(1): 46-50.
Guo Shucui, Luo Changqi, Zhang Daijia, et al. Experiment in pilot plant of new technology for ignite retorting using solid heat carrier [J]. Journal of Dalian University of Technology 1995, 35(1): 46-50.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 13612-2006, 人工煤气 [S]. 北京: 中国标准出版社 2006.
- [12] 吕清刚, 刘琦, 那永洁, 等. 双流化床中煤的热解特性试验研究 [J]. 中国电机工程学报 2010, 30(8): 15-19.
Lü Qinggang, Liu Qi, Na Yongjie, et al. Experimental research on pyrolysis characteristics of coal in dual fluidized beds [J]. Proceedings of the CSEE 2010, 30(8): 15-19.
- [14] Tyler R J. Flash pyrolysis of coals: devolatilization of a Victorian brown coal in a small fluidized bed reactor [J]. Fuel, 1979, 58(9): 680-686.
- [15] Tyler R J, Schafer H N S. Flash pyrolysis of coals: influence of cations on the devolatilization behavior of brown coals [J]. Fuel, 1980, 59(7): 487-494.