# 喷动-载流床中粒径对内蒙霍林河褐煤快速热解产物的影响

崔丽杰<sup>1,2</sup>,姚建中<sup>1</sup>,林伟刚<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程所多相反应开放实验室,北京 100080; 2. 鞍山科技大学化学工程学院,辽宁 鞍山 114002)

摘 要:在喷动-载流床内对霍林河褐煤进行了快速热解,考察了 0.125~0.28 mm 范围内煤粉颗粒 粒径对煤热解总失重、热解产物产率以及气体和液体产物具体组成的影响. 气体和液体产物的组成 分别利用气相色谱和色质联用仪分析. 实验表明, 随颗粒粒径增大,煤中挥发份脱出率略有降低, 半焦产率略有升高,气体总产率增大,CH4,无机气体,C2H6,C3H8等呈现上升趋势. 而随颗粒粒 径增大,液体产率降低,其中沥青质的降低较为显著. 正己烷可溶物产率随颗粒粒径增加有少许降 低. 热解水产率随着颗粒粒径的增大而增加. 颗粒粒径对正己烷可溶物中的各类组份的含量也有 一定的影响.

关键词:喷动-载流床;褐煤;快速热解;粒径 中图分类号:TQ51 文献标识码:A 文章编号:1009-606X(2003)02-0103-06

1 前言

我国的煤炭资源丰富,其中褐煤占全国煤炭总储量的 1/8 以上. 热解是煤炭热转化过程中的第 一步,通过热解可以产生高质量的热解气及珍贵的液体产物. 系统地研究热解条件对热解产物的 影响十分必要. 煤粉粒径是影响热解反应的主要因素之一. Anthony 等<sup>[1,2]</sup>研究表明,在氦气氛下将 Pittsburgh 烟煤的粒径由 53 μm 增大到 1000 μm,挥发份的产率略有减小. 而他们对 Montana 褐煤 的研究却表明其颗粒大小变化与挥发份产率无关<sup>[3]</sup>. Mustafa<sup>[4]</sup>的研究表明,从较大颗粒到 360 μm 随颗粒粒径降低煤热解活化能增加,但从 360 μm 到 35 μm 随颗粒粒径降低煤热解活化能则降低. Gavalas 等<sup>[5]</sup>指出次烟煤在常压、He 气氛下热解时,颗粒尺寸的增大会明显降低焦油产率而使气相 产物的产率提高. Ibrahim<sup>[6]</sup>从埃及褐煤的慢速热解中得出颗粒粒径的改变在不同热解温度下对脱 挥发份的影响也不相同. 目前对煤颗粒尺寸与热解产物关系的研究还没有一个规律性的结论.

本工作加工制作了一个喷动–载流床反应器 , 详细地研究了煤粉粒径对气、液、固热解产物分 布和气、液产物组成的影响.

2 实验

2.1 实验装置

实验中采用了喷动-载流床反应器. 它与一般流化床相比,气体返混减少,煤粉颗粒在床内的 停留时间降低,保证了煤粉的快速热解和挥发份的快速逸出,半焦的收集也较容易. 而与普通载 流床相比,增加了热介质,提高了传热效率. 喷动-载流床是较好的煤粉热解方式,这种方法既能 获得快速加热条件,也能得到足够数量的产物用于分析和研究,且能够处理各种不同的煤种和提 供最好的温度控制和快速冷却,实验重现性好.

收稿日期:2002-12-13,修回日期:2003-01-20

基金项目:国家重点基础研究发展规划资助项目(编号: G1999022103); 国家 863 计划资助项目(编号: 2001AA529010) 作者简介:崔丽杰(1973–),女,吉林省大安市人,博士研究生,讲师,化工工艺专业.

实验装置由加料器、反应主体、过滤器以及液体捕集装置 4 部分组成.反应主体是一根内径 36 mm、高 1.1 m 的不锈钢管,由三段炉丝加热,利用控温仪独立控温.喷动床主体的喷动角为 60°.反应管上留有热电偶套管,插入热电偶实测反应管内的温度并将数据传至计算机进行监控和记录.过滤器需要保温,防止挥发性物质冷凝.过滤器后则是液体捕集装置.如图 1 所示.



图 1 实验装置与流程图 Fig.1 Experimental apparatus and procedure

首先加热反应主体和过滤器至设定温度,将热介质沙子加入反应管内,通流化气使沙子流化. 待床内温度稳定后,通载气,载气携带煤粉颗粒进入反应器中.控制载气和流化气的总流量,使反 应后的煤粉颗粒扬析出流化床并和生成的热解产品一起流动至过滤器中,在那里固体半焦被过滤 下来,而热介质沙子依然停留在流化床内.余下的气液蒸汽进入液体捕集装置,液体产品被冷却 吸收,热解气体则收集检测.固态产物半焦由过滤器下面的冷凝管放出.

2.2 实验物料

本研究使用的物料为内蒙古霍林河褐煤,粒径范围为 0.125~0.280 mm. 煤颗粒的工业分析和 元素分析见表 1.

表 1 原煤的工业分析和元素分析

	Table 1	Proxin	Proximate analysis and ultimate analysis of coal (%)						
Drovimoto	$M_{ m ad}$	$A_{ m d}$	$V_{\rm d}$	Liltimata	$C_d$	$H_d$	$N_d$	$O_d$	$\mathbf{S}_{d}$
analysis	17.38	25.56	36.04	analysis	54.42	3.50	0.91	15.05	0.56

#### 2.3 分析手段

气体的分析:在实验中采集的气样由"三柱双检测器"气相色谱(SP3420型)分析.具体的色谱 条件为初温 50°C,保持 6.5 min,然后以 20°C/min 的速率程序升温至 150°C,保持 12 min.

液体的分析: 热解液体的预处理采用溶剂萃取-化学处理-柱层析相结合的方法<sup>[7]</sup>. 液体产品的分析使用 HP6890/5972 色质联用仪. 所用的色谱柱为 HP-5MS. 气质界面温度 280°C. 载气:高纯氦气,流速1 ml/min,分流比 30:1.

2.4 物料衡算方法

由于在热解过程中加入了氮气,所以总的热解气量用氮平衡计算,固体半焦质量则通过灰平衡计算.由于煤中的灰份主要是 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO(此四者含量达 94%)等无机成份,灰熔点达到 1300°C,灰份在热解过程中不会逸出到挥发份中,所以认为原煤中的灰份在热解后全部残留 在半焦中.通过工业分析得到半焦的灰份含量以后,就可以计算半焦质量.液体质量由煤粉总量减 去气体和固体质量获得.本文中所有的产率都是干基煤的质量百分数.

总气量(含氮气)采用氮平衡计算: $Q_t = Q_N/C_N$ .

纯热解气质量: $m_{p,g}=\sum Q_t C_i M_i/22.4$ .

半焦采用灰平衡计算其质量: $m_{char}=m_{coal}A_{coal}/A_{char}$ .

2.5 实验条件

本实验选择的条件如下:温度 650°C,载气量 0.2 m<sup>3</sup>/h,总气量 0.48 m<sup>3</sup>/h. 计算可得床内表观 气速为 0.45 m/s, 气体在反应主体内的停留时间 2.4 s. 经过传热计算,加热速率可达 2×10<sup>3</sup> °C/s. 总 进煤量为 180~220 g, 3~4 g/min. 所用热载体为 0.315~0.355 mm 的沙子,质量 40 g. 实验在常压 下进行.

### 3 结果与讨论

3.1 颗粒粒径对气、液、固三种产物产率分布的影响

从图 2 中可以看到,随颗粒直径减小,快速热解的半焦产率降低,即挥发份析出增大.一般来 说,颗粒尺寸对挥发份析出量的影响主要分为两个方面:其一,随颗粒尺寸减小,颗粒的加热速 率提高,使挥发份析出量增加;其二,随颗粒

尺寸减小,挥发份扩散离开颗粒的速率加快, 挥发份析出量增加.颗粒粒径既影响颗粒的热 响应又影响二次反应的程度.当颗粒粒径增加 时,其热响应降低.这就意味着对于某一给定的 脱挥发份水平来说,较大颗粒所需时间较长<sup>[8]</sup>. 同时,当颗粒内径增加时,挥发份的停留时间 增加导致二次反应的增强,煤中初始热解逸出 的挥发份在煤颗粒内部的停留时间增长,一定 程度上发生了二次裂解和缩聚反应,所以从图2 中还可以看出热解气体产率随颗粒粒径增大而降低.

3.2 颗粒粒径对气体产物的影响



图 3 和 4 分别是 CH<sub>4</sub> 产率和 C2, C3 气体随颗粒粒径变化的关系图. 在颗粒粒径为 0.125~0.280 mm 的范围内, CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 产率随颗粒粒径增大而增大, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 产率也增大, 但增幅较小. 乙烯和 丙烯则是在一定的范围内波动, 可以认为基本不变. C2, C3 的总产率也随着颗粒粒径的增大而增大, 在 0.125~0.224 mm 的范围内变化不显著, 但在 0.224~0.280 mm 时, 产率变化较大. 图 5 是无 机气体随颗粒粒径的变化曲线. 从中可以看出,所有无机气体的产率均随颗粒粒径的增大而增大, 其中氢气的变化最为明显,从 1.27%升高到 4.9%. 褐煤在热解过程中可以维持稳定的孔结构,所 以随着粒度增大,孔表面积变小,焦油的浓度变大,焦油分子上的侧链的脱除增多,使焦油与煤

基质体的重新结合增强,在从孔内最终逸出或转化为半焦之前将参与更多的分离和重结合反应, 从而导致了脱挥发份的降低以及气体产率的升高.





图 4 颗粒粒径对 C2, C3 的影响 Fig.4 C2, C3 yield vs. particle size





3.3 颗粒粒径对液体产物的影响

Fig.3 CH<sub>4</sub> yield vs. particle size

图 6 和 7 分别是颗粒粒径对液体产品产率及组成和正己烷可溶物中族组成的影响. 从图中可 以看出,随颗粒粒径增大沥青质产率降低较多,从 7.9% 降至 3.7%,这说明液体产品中一部分重质 组份发生了裂解和缩聚反应. 正己烷可溶物的产率随颗粒粒径增大略有降低. 热解水的产率随颗 粒粒径增大而增加,从 6.6% 升高到 7.25%,这与酚类物质随颗粒粒径增大而降低的结果是相关的, 说明随颗粒粒径增大,挥发份在颗粒内部的停留时间增长,使得酚羟基发生缩聚和断裂,生成了 水. 脂肪族组份的产率随颗粒粒径增大而降低,而芳香族组份的产率随颗粒粒径的增加而增大. 极 性、碱性组份的产率随颗粒粒径先增大,但在 0.180~0.280 mm 之间基本保持恒定.







表 2 给出了液体产品中正己烷可溶物中酚类、脂肪族、芳香族以及极性和碱性组份的具体组 成. 从中可以看出, 萘酚、乙酚和二甲酚产率都随颗粒粒径增加而降低;甲酚产率则相反, 随颗粒 粒径增长而增加, 在整个粒径范围内甲酚产率最高;苯酚产率却是先增加后降低, 在较低粒径时 产率也较高. 脂肪族产物中以 C11~C20 产率为最高. C20 以上烃类产率随粒径增加而降低, C10 以 下烃类产率随粒径增大而增大. 芳香族产物中以苯系物和萘系物为主, 最高时产率可达 63%以上. 极性、碱性组份中以含氧化合物为主, 含氮化合物很少, 这是与原煤的元素分析相一致的.

	Table 2     Compositions of products in the four fractions (%)				
Fraction	Substances	0.125~0.180 (mm)	0.180~0.224 (mm)	0.224~0.280 (mm)	
	Phenol	18.50	28.58	0.15	
	Xylenol	9.016	3.470	2.680	
Phenols	Cresol	41.94	47.29	49.56	
	Naphnol	2.72	1.95	1.64	
	Ethyl Phenol	12.23	10.81	9.27	
	C6~C10	4.52	10.33	11.29	
Aliphatia	C11~C20	35.50	28.84	48.39	
Anphatic	C20~C30	10.20	3.61	2.31	
	≫C31	10.98	2.12	1.63	
	Benzene series	25.52	44.28	33.77	
Aromatic	Naphthalene series	38.50	3.33	22.92	
	Fluorene series	17.44	25.04	19.74	
Deler and basic	Oxygenous compounds	47.00	59.67	90.25	
Forai and basic	Nitrogenous compound	0.09	0.28	0	

表 2 四种族组份的组成

总的说来,颗粒粒径对热解的影响可以由初始热解产物通过颗粒内孔向颗粒表面扩散过程中的二次反应来解释<sup>[9]</sup>.颗粒的大小、孔隙结构以及挥发份的输运特性都会改变挥发物的产率、组成和释放速率.颗粒表面的吸附作用也会影响挥发份的脱出.提高颗粒尺寸使得冷的煤粉和热的载体颗粒之间的热传导速率降低,随着热解时间和颗粒尺寸的增加,热传导系数降低.提高颗粒尺寸还使挥发性气体在煤颗粒孔隙和气泡中的传质阻力增大,停留时间加长,二次反应加剧.

4 结论

(1) 随颗粒粒径增大,煤中挥发份脱出率略有降低,半焦产率略有升高,气体总产率增大, CH<sub>4</sub>,无机气体,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等也呈现上升趋势.

(2) 随颗粒粒径增大,液体产率降低,其中沥青质的降低较为显著.正己烷可溶物产率受颗粒 粒径的影响不大.热解水产率随着颗粒粒径的增大而增加.

(3) 颗粒粒径对正己烷可溶物中各类组份的含量也有一定的影响. 酚类组份和脂肪族组份随 粒径增加而降低,芳香族组份相反,随粒径增加而增大,极性和碱性组份则先增后降.

(4) 酚类产品中甲酚产率最高,随颗粒粒径增大,甲酚产率增加,萘酚、乙酚和二甲酚产率降低.脂肪族产物中以 C11~C20 产率为最高. C20 以上烃类产率随粒径增加而降低,C10 以下烃类产率随粒径增大而增大.芳香族产物中以苯系物和萘系物为主,最高时产率可占 63%以上.极性、碱性组份中以含氧化合物为主.

符号表:

Α	灰份 (%)	mcoal	原煤质量 (g)
$A_{\rm char}$	半焦灰份 (%)	$M_i$	各种组成的摩尔质量 (g)
$A_{\rm coal}$	原煤灰份 (%)	$m_{\rm pg}$	纯煤气质量 (g)
$C_i$	反应所得气体的体积浓度 (%)	$Q_{\rm N}$	氮气气量 (m <sup>3</sup> /h)
$C_{ m N}$	反应后氮气体积浓度 (%)	$Q_{\rm t}$	总气量 (m <sup>3</sup> /h)
Μ	水份 (%)	V	挥发份 (%)
$m_{\rm char}$	半焦质量 (g)		
下标			
ad	原煤的收到基	d	干燥基

#### 参考文献:

- Anthony D B, Howard J B, Hottel H C, et al. Rapid Devolatilization of Pulverized Coal [A]. 15<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion [C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1975. 1303–1317.
- [2] Anthony D B, Howard J B, Hottel H C, et al. Rapid Devolatilization and Hydrogasification of Bituminous Coal [J]. Fuel, 1976, 55(2): 121–128.
- [3] Anthony D B. Rapid Devolatilization and Hydrogasification of Pulverized Coal [D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1974. 20–46.
- [4] KöK M V, Öabas E, Karacan O. Effect of Particle Size on Coal Pyrolysis [J]. Anal. Appl. Pyrolysis, 1998, 45(1): 103-110.
- [5] Gavalas G R, Wilks K A. Intraparticle Mass Transfer in Coal Pyrolysis [J]. AIChE, 1980, 26(2): 201-212.
- [6] Ibrahim S M A. Pyrolysis of Egyotian Maghara Pulverized Coal Particles [J]. Fuel Processing Technol., 1997, 50(1): 1–17.
- [7] 董美玉, 何亦华, 朱子彬, 等. 煤快速加氢热解焦油组成的分析 [J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3): 309-314.
- [8] Saxena S C. Devolatilization and Combustion Characteristics of Coal Particles [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 1990, 16(1): 55–94.
- [9] Xu W C, Tomita A. Effective Utilization of Coal via Flash Pyrolysis [J]. ISIJ Int., 1990, 30(9): 687-698.

## Effect of Particle Size on Products from Flash Pyrolysis of Huolinhe Lignite in a Spouted-entrained Bed

CUI Li-jie<sup>1,2</sup>, YAO Jian-zhong<sup>1</sup>, LIN Wei-gang<sup>1</sup>

Multi-phase Reaction Laboratory, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China;
 Inst. Chem. Eng., Anshan University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114002, China)

**Abstract:** The flash pyrolysis of Huolinhe lignite was carried out in a spouted-entrained bed when particle size was in the range of  $0.125 \sim 0.280$  mm. The present investigation focuses on the effect of particle size on pyrolysis product distribution and gas and liquid compositions. Gas and liquid products were analyzed by gas chromatography and GC–MS. The results showed that the yields of gas products, CO, H<sub>2</sub> and C1~C5 hydrocarbons, increased with increasing particle size. Coal devolatilization degree and liquid product yield decreased with increasing particle size. Among liquid products, the yield of asphaltenes decreased most notably, on the contrary, pyrolysis water increased. Yields of hexane solubles were not severely affected by particles size , and decreased slightly with increasing particle size. Compositions of liquid products were strongly dependent on coal particle size. Phenol and aliphatic fractions decreased with increasing particle size, but aromatic fraction increased, and polar and basic fraction increased first and then decreased.

Key words: spouted-entrained bed; lignite; flash pyrolysis; particle size