

方形固定床反应器中料厚 对热解特性的影响

胡二峰,李贞伟,冯致远,王鹤,杨磊,付晓恒*

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京100083)

摘要:通过模拟常规固定床反应器内热解气体走向,设计了单侧加热方形反应器,在1个反应器内实现了考察不同厚度的热解特性。反应器内煤层厚度越大,二次裂解作用越显著,从而明显影响物料的升温及热解特性。试验结果表明,厚度增加会导致焦油产率和煤气热值降低,焦油中轻质组分(沸点低于360℃)质量分数增加。

关键词:煤热解;单侧加热固定床;煤厚度;二次反应;反应调控

中图分类号:TQ536.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0137-04

Effect of coal thickness on pyrolysis behavior in rectangular fixed-bed reactor

HU Er-feng, LI Zhen-wei, FENG Zhi-yuan, WANG He, YANG Lei, FU Xiao-heng*

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A unilateral heating rectangular reactor is designed to study the effect of coal thickness on pyrolysis behavior by simulating the gas flow path in a traditional fix-bed reactor. With increasing the coal thickness, the effect of secondary cracking reactions became more significant, thus remarkably affecting the heating rate and pyrolysis characteristics. The experiment results show that increasing the coal thickness decreases the yields of tar and the calorific value of gas, while the light tar tends to increase.

Key words: coal pyrolysis; unilateral heating fix-bed reactor; coal thickness; secondary reaction; reaction control

煤炭是我国的主要能源,低阶煤占我国煤炭总储量的53.2%。由于煤热解反应条件温和,工业实施难度低,经济效益高,受到各国普遍重视。因而发展高效、清洁使用低阶煤技术具有重要意义。煤热解是重要的煤转化过程,是指在隔绝空气下加热,有机质随着温度升高而产生气态、液态以及固态产物。目前对于煤热解特性的性质研究主要集中在煤阶^[1]、矿物成分和含量^[2]、粒径^[3-4]、升温速率^[5]、温度^[6-7]、停留时间^[5]、压力^[8-9]、煤的显微组分^[10]、气氛^[11]等,对不同厚度的煤料热解特性的研究非常少。

传统反应器考察不同厚度试验需要设计不同大小的反应器,并设计与之匹配的电炉等设备,试验繁杂、耗资巨大且周期较长。相比传统反应器,本文中通过设计单侧加热、另一侧设置气体通道固定床反应器,通过平行调节反应器内的金属挡板位置来调节煤层厚度,研究了不同煤层厚度对热解特性的影响。且采用单侧加热反应器模拟真实试验的半部

分,实现了较小反应器考察较大厚度试验。例如,以本文中煤层厚度100 mm试验为例,如传统考察该料厚试验,需设计出200 mm的反应器和与之配套的炉子采用两侧加热的方法。相比较而言,本文中试验方法更为简单,具有更好的可行性,为固定床反应器研究认识及工业放大提供借鉴。

1 试验材料和方法

试验采用黑龙江省依兰县长焰煤,其工业分析和元素分析结果见表1,试验煤粒度保证在5 mm以下,密封保存。由于煤和油页岩伴生,故长焰煤与国标有所差异。

表1 实验用煤的工业分析和元素分析(质量分数) %

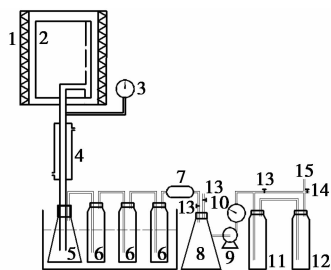
工业分析 (空气干燥基)			元素分析 (干燥无灰基)					格金试验 (干燥基)	
水分	灰分	挥发分	固定碳	碳	氢	氮	氧	硫	焦油
4.61	42.08	25.98	24.87	69.15	7.28	2.00	20.77	0.80	8.94

收稿日期:2015-04-27;修回日期:2015-06-08

基金项目:国家自然科学基金(21106156,51474221);中国科学院战略性先导科技专项(XDA07050400)

作者简介:胡二峰(1989-),男,博士生,主要从事煤热解研究;付晓恒(1957-),男,博士,教授,主要研究方向为洁净煤技术和浮选药剂,通讯联系人,010-62331015,13601307011@163.com。

图 1 为实验装置流程图,反应器全部采用 316 不锈钢材质,尺寸为 120 mm × 120 mm × 300 mm,采用硅碳棒电炉加热。为实现在较小反应器内考察尽可能大范围的煤料层厚度的影响,采用反应器左侧加热而其相对的右侧设置保温,并在反应器中安置平行于左侧加热面的不锈钢挡板,使加入的煤料与左侧被加热的反应器壁形成一定煤层厚度的料层,且保证不松散。通过调节反应器内不锈钢挡板位置可在 45 ~ 105 mm 内调整煤层厚度,考察不同料层厚度对煤热解特性的影响,并保证加热均匀。每次试验保证煤料层高度低于反应器 15 mm 左右,并保证料层高度一致。



1—电炉;2—反应器;3—压力表;4—冷凝管;5—产物收集瓶;
6—丙酮洗瓶;7—滤膜;8—缓冲瓶;9—真空泵;10—气体流量计;
11—碳酸氢钠洗瓶;12—硅胶洗瓶;13—阀;14—取样口;15—放空

图 1 实验装置示意图

实验前连接好热解气的冷却、吸收等系统并检查气密性,然后将装好煤料的反应器放入电炉中并与热解气冷却、吸收系统相连,电炉通电升温并开始计时,具体试验流程与文献[12]相似。实验过程中,通过 Agilent Micro-3000 微型气相色谱检测热解气样的各组分摩尔含量(H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 等)。通过 Agilent 7890 AGC 模拟蒸馏分析脱水脱溶剂丙酮后焦油组分馏程。本文中定义煤焦油中沸点低于 360℃ 的组分为轻组分,高于 360℃ 的组分为重质组分,通过上海昌吉 XRY-1B 氧弹热量仪测量半焦热值。除非特别指明,所有收率指相对于基煤的质量。

2 结果与讨论

2.1 单侧加热反应器与常规固定床反应器对比

图 2 中 B 反应器是常见的常规固定床反应器,一般采用电炉对圆形反应器四周加热。反应器内内壁的煤料因为先受热而热解,形成高温半焦层。半焦比煤有更好的透气性,因此热解气体会更容易向透气性好的半焦层流动、逸出[图 2(b)箭头所示方

向即为热解气逸出方向]。图 2(a)为本试验反应器气体流向示意图。中间位置安装 304 不锈钢板对煤层进行阻隔,保证煤层厚度不松散。在上方和右侧留出空腔方便热解气体逸出。并且通过对 A 反应器左侧电炉加热,右侧保温(保证热解气不因温度低而冷凝损失)来模拟 B 反应器试验,并通过模拟 A 反应器试验的一半来实现在较小反应器考察较大厚度试验。相应的 A 反应器边壁煤料先热解,形成高温半焦层,随后内部的低温煤料热解产生的气相产物也会如箭头所示方向从边壁高温半焦层逸出。2 种反应器虽然外形有所差异,但是热解气流向、内部煤料热解过程几乎完全相同,没有差异。

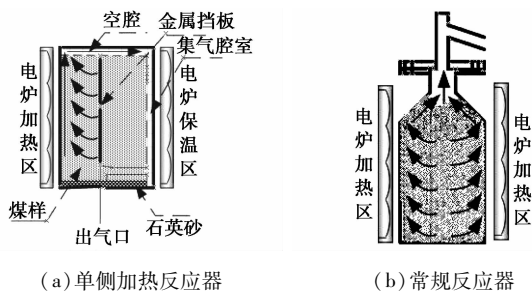
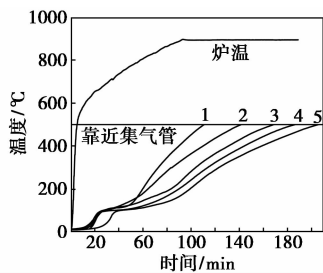


图 2 热解气流动路径示意图

2.2 煤料升温特性

图 3 比较了反应器中测定的不同厚度条件下的煤料中心升温曲线。在相同加热炉温条件下,煤中心料层达到 500℃ 所需要的加热时间明显不同,说明煤料传热速率存在明显差异。当加热温度为 900℃ 时,料厚 45 mm 试验完成反应时间仅需 110 min,料厚增加到 60 mm 时,反应时间迅速增加到 140 min;料厚进一步增加到 75、90、105 mm 时,反应时间分别为 168、186、206 min。除 105 mm 料厚试验外,各煤层厚度试验均可快速到达 100℃,且各个料厚完成脱水时间(选 90 ~ 105℃ 区间)有明显差别。相对于其他厚度实验,45 mm 料厚试验的脱水恒温段显著短些,仅需 5.1 min。当料厚增加到 60 mm 时,脱水反应时间延长至 6.7 min;75、90 mm 脱水反应时间分别为 18.2、19.3 min。结果表明,随着厚度的增加,脱水时间和反应总时间逐渐延长,但反应时间相差较小。造成上述试验结果的原因是,煤层升温的热量来源主要是靠电炉的热量,电炉热量通过热辐射传递给反应器被加热器壁,随着料层的加厚,对整体煤层而言,热辐射的作用减弱,进而会影响反应器内煤颗粒之间的热传递,因而降低了煤层升温。

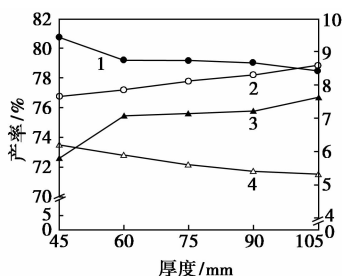


料厚:1—45 mm;2—60 mm;3—75 mm;4—90 mm;5—105 mm

图3 内部煤料升温曲线

2.3 热解产物分布

图4为热解产物分布图。由图4可知,45、60、75、90、105 mm的焦油收率分别为6.19%、5.89%、5.59%、5.40%、5.31%,即厚度增加,焦油收率呈下降趋势且趋势逐渐减缓。当厚度从45 mm增加到105 mm时,热解水和气产率分别从7.65%和5.79%上升到8.58%和7.63%,上涨了12.2%和31.8%。半焦产率则略有下降。



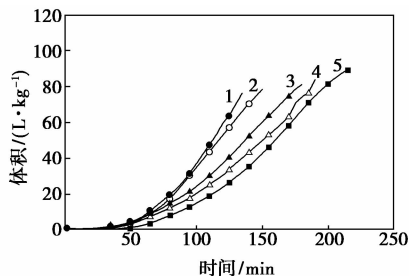
1—半焦;2—气体;3—水;4—焦油

图4 煤厚度对热解产物分布的影响

由煤料升温特性可知,煤层会使电炉对内部煤料的热辐射作用减弱,进而影响内部煤料颗粒之间的热传递,导致内部煤的升温速率降低,因而使焦油产率降低。此外,固定床反应器由于边壁煤先热解,进而形成高温半焦层,边壁半焦相对内部煤料有更好的透气性,因而内部煤料热解生成的热解气相产物会易于向反应器边壁方向的高透气性且高温的半焦层流动,致使其在高温半焦层发生严重的二次反应。料厚增加致使反应时间延长,更是加剧了二次反应,造成反应器中的油产率降低,气体和水产率增加。厚度增加,反应时间延长会使半焦挥发分逸出更多,进而降低半焦产率;而料厚增加会使更多的煤层处于低温加热从而减少挥发分逸出,从而增加半焦产率,两者综合故试验结束后半焦产率随厚度增加而略有增加。

2.4 热解气平均组成

图5对比了不同料厚条件下单位质量煤产气量的变化。当厚度逐渐增加时,单位质量煤的产气速率逐渐降低,这是由于煤料厚度增加降低了整体煤层的加热速度,因而减缓了热解气生成速率。但105 mm料厚试验的总产气量要多于45 mm试验,因为料厚越厚,反应时间越长,故气体产率有所增加。



料厚:1—45 mm;2—60 mm;3—75 mm;4—90 mm;5—105 mm

图5 煤厚度对单位质量煤产气体积的影响

表2为不同厚度煤热解所得气体产物的平均组成。当煤层厚度增加, H_2 体积分数增加,而 CH_4 和 $C_2 + C_3$ 体积分数减少, CO_2 浓度波动较小且无明显规律。当厚度从45 mm增加到105 mm时, H_2 体积分数从23.03%增加到36.90%,上涨了60.22%; CH_4 体积分数从40.31%减少到31.13%,下降了22.77%。煤厚度增加会使煤热解反应时间延长,有更多煤料较长时间在高温区反应,因而会产生较多的 H_2 ,而 CH_4 和 $C_2 + C_3$ 体积分数有所减少。

表2 煤厚度对热解气组成(体积分数)的影响

厚度/mm	H_2 /%	CH_4 /%	CO /%	CO_2 /%	$C_2 + C_3$ /%
45	23.03	40.31	11.79	16.34	8.53
60	30.66	33.95	9.75	17.35	8.29
75	31.79	33.64	9.53	17.27	7.767
90	32.5	32.91	9.47	17.51	7.62
105	36.9	31.13	9.84	15.15	6.98

2.5 热解气油、气品质分析

360°C以下轻焦油组分质量分数随煤层厚度的变化可见表3。随着煤料厚度的增加,焦油中轻焦油质量分数也相应有所增加。焦油中轻焦油质量分数由料厚45 mm的66.0%增加到105 mm的70.3%,相对增加6.50%。由于料层加厚,会促使更多的煤处于低温加热,故热解产物中焦油所含的轻质组分焦油较多。虽然二次反应可能会使焦油中

轻质组分减少,但总的趋势仍是随厚度的增加,轻焦油质量分数逐渐增加。因此,对于需要同时考虑焦油品质的煤热解工艺,应充分考虑厚度的影响。

表 3 轻油含量随煤厚度的变化

厚度/mm	45	60	75	90	105
轻焦油质量分数/%	66.0	67.0	68.0	69.0	70.3

反应器产生的热解气体由于富氢富甲烷并含一定量 C_2 、 C_3 烃类而热值较高。表 4 表明,当煤厚度从 45 mm 增到 60 mm 时,HHV 从 24 930.49 kJ/m^3 下降到 23 037.32 kJ/m^3 ,厚度进一步增加到 75、90、105 mm 时,HHV 分别下降到 22 622.53、22 316.83、21 717.11 kJ/m^3 。即厚度从 45 mm 增加到 105 mm 使气体热值下降了 12.89%。气体热值随着煤层厚度增加而逐渐降低,且与煤气 H_2 、 CH_4 和 $C_2 + C_3$ 体积分数变化一致。

表 4 热解气体热值随煤厚度的变化

厚度/mm	45	60	75	90	105
热值/ $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$	24930.48	23037.32	22622.53	22316.83	21717.11

3 结论

设计了单侧加热固定床反应器,通过模拟常规固定床反应器内热解气相产物逸出路径,实现了在 1 个反应器内考察不同厚度煤热解特性,结果真实、可靠。相比于传统反应器,本文中试验方法更为简单、可行,结果可为固定床反应器研究认识及工业放大提供借鉴。

固定床反应器内不同煤层厚度试验的中心煤料完成脱水时间及热解所需反应时间差异较大,煤料厚度越大,脱水及热解反应时间越长。因而适当增加料层厚度,可以显著增加处理量,但总反应时间并不会较大增长。

随着厚度的增加,热解气、水产率明显增加,半焦产率略有降低,焦油产率降低且下降趋势逐渐减小,而轻焦油组分质量分数有所增加,气体热解明显降低。这是由于煤料升温速率的差异及焦油组分发

生二次裂解程度的不同造成的。由于边壁煤层先热解进而形成高温半焦层,且相对内部煤料有更好的透气性,因而热解气相产物会易于向反应器边壁方向的高透气性且高温的半焦层流动,致使其在高温半焦层发生严重的二次反应。煤层厚度增加,内部煤的升温速率变慢,且致使总反应时间延长,加剧了二次反应。

参考文献

- [1] Alonso M J G, Alvarez D, Borrego A G, *et al.* Systematic effects of coal rank and type on the kinetics of coal pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 413 - 428.
- [2] Lemaignen L, Zhuo Y, Redd G P, *et al.* Factors governing reactivity in low temperature coal gasification. part II. An attempt to correlate conversions with inorganic and mineral constituents [J]. *Fuel*, 2002, 81(3): 315 - 326.
- [3] Hanson S, Patrick J W, Walker A. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification [J]. *Fuel*, 2002, 81(5): 531 - 537.
- [4] 魏砾宏,姜秀民,张超群,等.超细化煤粉在热解条件下氮的迁移特性试验研究[J].*中国电机工程学报*, 2006, 26(7): 62 - 66.
- [5] Jamil K, Hayashi J I, Li C W. Pyrolysis of a Victorian brown coal and gasification of nascent char in CO_2 atmosphere in wire-mesh reactor [J]. *Fuel*, 2004, 86(7/8): 833 - 84.
- [6] 周俊虎,平传娟,杨卫娟,等.用热重红外光谱联用技术研究混煤热解特性[J].*燃料化学学报*, 2004, 32(6): 658 - 662.
- [7] 王俊琪,方梦祥,骆仲洪,等.煤的快速热解动力学研究[J].*中国电机工程学报*, 2007, 27(17): 18 - 22.
- [8] Porada S. The influence of elevated pressure on the kinetics of evolution of selected gaseous products during coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 2004, 83(7/8): 1071 - 1078.
- [9] 杨海平,陈汉平,鞠付栋,等.典型煤种加压热解与气化实验研究[J].*中国电机工程学报*, 2007, 27(26): 18 - 22.
- [10] Sun Q L, Li W, Chen H K, *et al.* The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis [J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 669 - 676.
- [11] 朱子彬,王欣荣,马智华,等.烟煤快速加氢热解的研究 I. 气氛影响的考察[J].*燃料化学学报*, 1996, 24(5): 411 - 415.
- [12] 胡二峰,武荣成,张纯,等.间热径向流反应器料层厚度对煤热解特性的影响[J].*化工学报*, 1996, 24(5): 411 - 415. ■