

Mathematical Derivation and Experimental Investigation on Pulverized Coal Destructive Distillation by Heat Carriers

Jianjun Wu, Xiaobo Li, Jing Tian, Gui Tong

School of Chemical Engineering and Technology, CUMT, Xuzhou, China

Abstract: The main factors affecting pulverized coal destructive distillation were identified by mathematical derivation, pyrolysis temperature range was determined by thermo gravimetric analysis. At different pyrolysis temperatures, using different temperatures of heat carrier heating coal, on coal particle sizes, heat carrier temperatures, ambient temperatures and carbonization time influence on volatile was investigated. The results showed that: particle sizes of pulverized coal and hot carrier temperatures had a little influence on volatile, ambient temperatures and carbonization time were apparent impact on volatiles.

Keywords: pulverized coal; destructive distillation; heat carrier temperature; ambient temperature; volatile

热载体干馏粉煤数理推导与试验研究

武建军, 李晓波, 田靖, 童贵

中国矿业大学化工学院, 徐州, 中国, 221008

摘要: 通过数理推导, 找出粉煤干馏的主要影响因素, 用热重确定粉煤的热解温度区间。在不同干馏环境温度下, 用不同温度的热载体对粉煤加热干馏, 得出粉煤粒径、热载体温度、干馏环境温度和干馏时间对粉半焦挥发分的影响规律。结果表明: 粉煤粒径对产品挥发分影响程度不大, 热载体温度对挥发分影响有限, 干馏环境温度和干馏时间对产品挥发分影响十分明显。

关键词: 粉煤; 干馏; 热载体温度; 环境温度; 挥发分

中图分类号: TQ546 文献标识码: A

能源为经济发展提供动力, 中国的能源现状是多煤、贫油、少气, 近 20 多年来, 煤炭在我国能源结构中始终占 60% 以上^[1]。目前国内比较成熟的低阶煤炭化, 大多是采用块煤炭化半焦生产工艺, 如陕北内蒙等地的立式炭化炉, 要求煤的块度在 25~60 mm 之间。现阶段粉煤利用途径比较单一, 仅用来燃烧, 煤炭资源利用率低, 环境污染严重。热载体干馏粉煤可以有效的将粉末状的低阶煤转化为煤气、煤焦油、粉半焦等多种产品, 为精细化工和煤炭深加工提供良好的原料。

煤热解是一个具有吸热效应的反应过程, 它的发生与气温及升温速率密切相关, 煤粒受热后温度变化的细节会对热解反应及其反应生成物的浓度、

基金项目: 教育部高校博士点基金 (20060290506)

成分带来很大的影响^[2], 煤热解的理论计算没有定论。Babu B V 提出, 固定床中煤和热载体混合热解的传热过程主要是冷热颗粒间的热辐射, 热传递和缝隙间的气膜非稳定导热^[3]。胡国新^[4]、余宏志^[5]、李海滨^[6]、吴文渊^[7]等人提出了热解能量方程、热解动力学方程和其他的一些热解数学模型。由于缺少对挥发分释放规律的研究, 在建立数学模型的时候, 对燃料的挥发分在床层的释放只能采取假设的方法。Rajan^[8]在综合模型中假定挥发分在整个床体的不同位置均匀释放; 李岩的模型忽略了气固流动特性对煤干馏的影响, 假定终端速度大; 李青^[9]、孙庆雷^[10]流化床煤热解组分的析出规律。

总的来说, 有关煤粒热解的传热过程, 在流化床环境中的研究比较多, 且都是以中小颗粒为研究

对象,热载体干馏粉煤这项技术在理论研究方面没有形成完整体系,本文以能量守恒为纲,通过数理推导探寻影响粉煤热解的影响因素,并通过试验探究各因素对粉煤干馏的影响规律。

1. 粉煤干馏理论计算

选定粉煤为研究对象,弄清粉煤干馏过程中热量进出情况,粉煤干馏的影响因素也就会得以显现。为了简化问题,提出以下假设:

1. 粉煤颗粒是粒度均匀球体;
2. 干馏炉中各点温度均匀;
3. 粉煤质地均匀,导热系数为 λ ,热容为 c ,密度为 ρ ;
4. 不考虑煤热解产生的热量;

在直角坐标系中,傅里叶传热定律可以转化为:

$$q_x \vec{i} + q_y \vec{j} + q_z \vec{k} = -\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial t}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial t}{\partial z} \vec{k} \right)$$

下面对每一项分别进行讨论:

Φ_{coal} : 粉煤处在三维坐标中,在坐标系三个方向上均有热量的进出,首先来看 x 方向:

沿 x 方向导进的热量:

$$\Phi_x = q_x dydz$$

导出的热量:

$$\Phi_{x+dx} = \Phi_x + \frac{\partial \Phi_x}{\partial x} dx = \Phi_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx dy dz$$

因此,由 x 方向导入的净热量为:

$$\Phi_x - \Phi_{x+dx} = -\frac{\partial q_x}{\partial x} dx dy dz$$

进入该粉煤粒径的净热量:

$$\Phi_{coal} = \lambda \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial t}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial t}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial t}{\partial z} \right] dx dy dz$$

粉煤粒径热量增量同时也可以表达为:

$$\Phi_{coal} = \rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} dx dy dz$$

联立得:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho c} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial t}{\partial z} \right) \right]$$

对于均匀的球体,上式可简化为:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho c} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right)$$

对于球体

$$\Phi_r = \lambda \frac{\partial t}{\partial r} \cdot 4\pi r^2$$

$$\Phi_{r+dr} = \lambda \frac{\partial}{\partial r} \left(t + \frac{\partial t}{\partial r} dr \right) \cdot 4\pi (r + dr)^2$$

根据热量守恒定律:

$$\Phi_{r+dr} - \Phi_r = \rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} \cdot 4\pi r^2 dr$$

即:

$$4\pi r^2 \rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} dr =$$

$$4\pi \lambda \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(t + \frac{\partial t}{\partial r} dr \right) (r + dr)^2 - \frac{\partial t}{\partial r} r^2 \right]$$

为了方便计算,省去 dr^2 项,整理得:

$$\lambda \frac{\partial t}{\partial r} \cdot 2r + \lambda \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} = \rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} r^2$$

即

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho c} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right)$$

式中, λ, ρ, c 对于粉煤均是常量,既定的干馏环境的粉煤干馏温度梯度与干馏时间 τ ,粉煤粒径 r 密切相关,而既定温度由干馏环境温度、热载体和粉煤质量配比、热载体温度决定,所以,粉煤干馏的主要影响因素至少应包括:干馏时间、粉煤粒径、热载体粉煤质量比、干馏环境温度和热载体温度等因素。

2 试验前期准备

2.1 试验样品

本试验用煤为陕西府谷侏罗纪煤,其工业分析、元素分析数据如下:

Table 1 Proximate and elemental analysis of material
表 1 原料的工业分析及元素分析

原料 名称	工业分析			元素分析		
	$M_{ad}, \%$	$V_{daf}, \%$	$A_{ad}, \%$	C, %	H, %	$S_{t,ad}, \%$
长焰煤	8.4	35.42	4.06	63.89	3.82	1.06

2.2 粉煤热重分析

原料煤热重分析结果见图 1，最大失重速率区间是 400.4℃~508.7℃。在 91℃时失重速率较大，这一阶段是水分和吸附的气体的析出；煤样在 300℃左右开始失重，在 461.5℃时，失重速率达到最大，热解反应最为活跃，其挥发分析出速率最快。因此将干馏环境温度选在 300℃、400℃、500℃和 600℃。

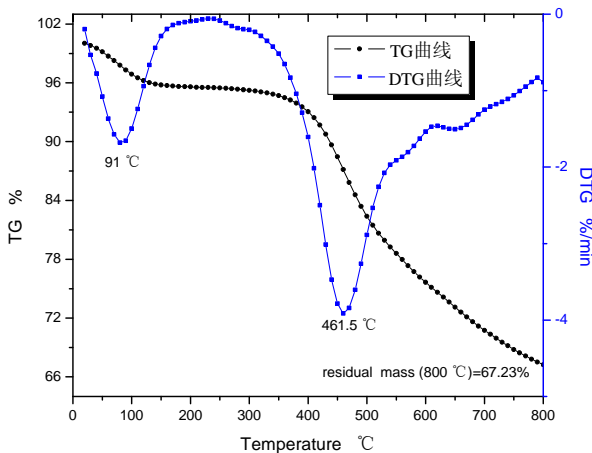


Figure 1. Graph of coal thermogravimetry
图 1. 原煤热重图

2.3 粉煤干馏试验装置及流程

粉煤干馏试验是将冷态的粉煤与不同温度的热载体混合均匀后置于不同干馏环境温度下干馏。

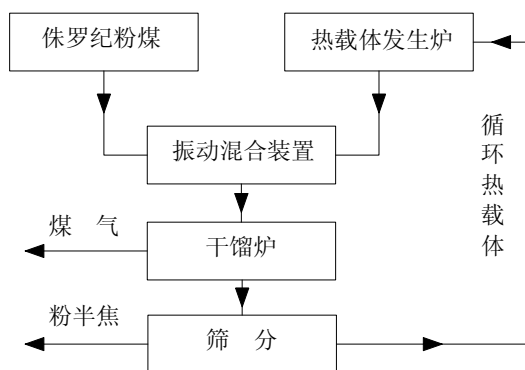


Figure 2. Experiment flowchart
图 2. 试验流程图

试验流程：首先侏罗纪煤破碎后和热载体发生炉中的热载体置于振动混合装置中振动混合至均

匀，然后置于另外一台马弗炉中干馏，干馏结束后，通过筛分装置实现产品和热载体的分离，分离后的热载体进入热载体发生炉。

3 试验结果与讨论

根据粉煤干馏理论计算，选定干馏时间、粉煤粒径、干馏环境温度、热载体粉煤质量配比和热载体温度为单因素。此前实验室做了大量热载体和粉煤配比的试验，根据试验的结果，将热载体和粉煤的质量比定格在 1:1。

热载体温度选在 700℃、750℃、800℃、850℃、和 900℃；由粉煤热重图可以看出粉煤热解开始于 300℃，所以将干馏环境温度控制在 300℃、400℃、500℃和 600℃。干馏时间选在 5 分钟、10 分钟、15 分钟、20 分钟、25 分钟。粉煤的粒径分为 $d > 2.5\text{mm}$ 、 $1.5\text{mm} < d < 2.5\text{mm}$ 和 $d < 1.5\text{mm}$ 。

半焦的性能指标有：挥发分、灰分、硫分、固定碳、水分、比电阻等。其中灰分和硫分的大小主要取决于原煤灰分和硫分的大小。工业生产要求半焦的挥发分在 4%~17%。热载体干馏粉煤这项工艺产出的半焦，将作为实验室已设计成熟的煤产业链后期生产铸造型焦的原料。神府地区的侏罗纪煤具有低灰、低硫、低磷，高发热值，高固定碳的特点，所以热载体干馏粉煤这项工艺产出半焦的性能评价标准，选为挥发分。

3.1 粉煤粒径对半焦性能的影响

干馏环境温度选在 300℃和 600℃，对于本课题来讲，这是两个极端温度，一者是最低环境温度，一者是最高环境温度；氧化铝球的温度选在 700℃，是本课题试验的最低氧化铝球温度；粉煤和氧化铝球质量比为 1:1；粉煤粒径选择了三种不同粒径： $d > 2.5\text{mm}$ 、 $1.5\text{mm} < d < 2.5\text{mm}$ 和 $d < 1.5\text{mm}$ 。

将热载体在 700℃的环境中恒温 20 分钟后迅速与三种不同粒径的粉煤按照质量比 1:1 的配比迅速混合，震动使之均匀后，放入 300℃和 600℃的环境中干馏。于 5 分钟、10 分钟、15 分钟、20 分钟、25 分钟分别取样，对样品的挥发分进行测试，不同干馏环境温度下，大、中、小粒径粉煤不同干馏时间的挥发分变化图如下：

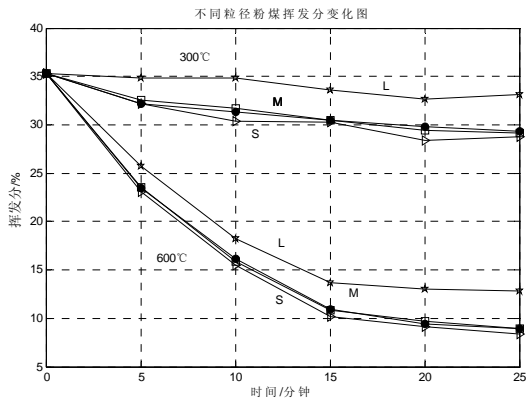


Figure 3. On partial size influence on volatile
图 3. 粒径对挥发分影响

注：图中 L：大粒径粉煤 $d > 2.5\text{mm}$ ，M：中等粒径粉煤 $1.5\text{mm} < d < 2.5\text{mm}$ ，S：小粒径粉煤 $d < 1.5\text{mm}$ ，实心点是本课题后期试验选中的粉煤粒径 $d < 2.5\text{mm}$ 。

从图中可以看出，挥发分数据很明显的分成了两大组，干馏环境温度对产品的挥发分影响程度很大。对于同一环境温度来讲，无论是 300°C 还是 600°C，大粒径粉煤干馏产品的挥发分都有点脱群；

粉煤粒径越小，相同的干馏环境温度，相同的干馏时间，挥发分越小；随着干馏时间的增加，挥发分析出的速度逐渐放缓，干馏时间超过 15 分钟，效果已经不再明显，对于工业生产来讲，假如通过延长 10 分钟的干馏时间，来减少 1%~2% 的挥发分，这样做是不经济的。

从上图可以看出，粉煤粒径越小，挥发分越低，干馏效果越好，但同时对设备要求越高，生产成本越高，对于工业生产来讲，粉煤粒径并不是越小越好。因此选中了粉煤粒径 $d < 2.5\text{mm}$ ，图中实心点即为本课题选中的粉煤粒径对应产品挥发分的试验情况。达到干馏预期效果的同时，也降低了工业生产的设备要求，降低了生产成本。

保持热载体和粉煤的质量比为 1:1，将不同温度的热载体 (700°C、750°C、800°C、850°C、900°C) 与粉煤混合均匀后置于 300°C、400°C、500°C、600°C 的环境温度中干馏，干馏时间分别为 5 分钟、10 分钟、15 分钟、20 分钟、25 分钟，得到产品挥发分数据如下：

Table 2 summary sheet of product volatile
表 2 产品挥发分汇总表

氧化铝球温度	环境温度	干馏时间				
		5 分钟	10 分钟	15 分钟	20 分钟	25 分钟
700°C	300°C	32.2	31.28	30.46	29.79	29.37
	400°C	31.99	28.8	26.68	24.23	23.5
	500°C	29.72	20.63	17.65	15.87	15.58
	600°C	23.49	16.15	10.9	9.4	8.97
750°C	300°C	31.92	31.04	30.7	29.54	29.66
	400°C	31.97	27.06	25.3	24.12	23.72
	500°C	29.05	20.24	17.6	15.8	15.32
	600°C	23.02	15.82	10.04	9.37	8.78
800°C	300°C	31.75	30.77	30.75	29.36	29.74
	400°C	30.93	25.84	24.04	23.78	23.79
	500°C	28.63	19.74	17.56	16.32	15.29
	600°C	22.82	14.31	10.04	9.68	8.4
850°C	300°C	31.45	30.26	30.21	29.13	29.52
	400°C	29.95	28.07	24.62	23.55	21.18
	500°C	27.26	20.54	16.34	14.27	14
	600°C	22.5	14.1	9.95	9.06	8.55
900°C	300°C	28.86	27.38	27.83	25.13	26.29
	400°C	26.96	25.02	20.69	21.23	18.93
	500°C	26.73	17.64	15.5	14.02	13.68

3.2 干馏时间对半焦性能的影响

将表中相同环境温度下，不同热载体温度的试验数据剥离按照干馏时间 5 分钟、10 分钟、15 分钟、20 分钟、25 分钟分类后，对产品挥发分作图如下：

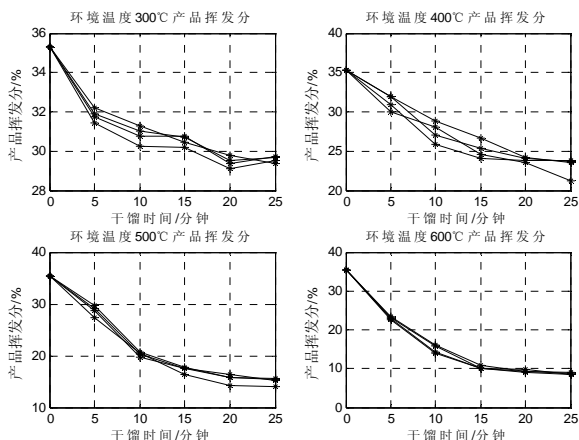


Figure 4. On destructive distillation time influence on volatile
图 4. 干馏时间对挥发分影响

从图中可以看出，环境温度为 300℃、400℃、500℃、600℃的条件下，挥发分基本都是随着干馏时间的延长而降低，但随着干馏时间的持续延长，挥发分析出的速率也在逐渐减小。环境温度为 300℃时，随着干馏时间从 20 分钟延长至 25 分钟，产品挥发分没有降低，反而升高。因此，并不是干馏时间越长，干馏效果越好，挥发分越小。对于环境温度 300℃，挥发分升高，这是由于粉煤处于一次热解阶段，析出气体以 CO 和碳氢化合物为主，降低了产品的固定碳含量，使得产品挥发分变高。

3.3 热载体温度对半焦性能的影响

为了便于观察各相同干馏时间、相同环境温度下，不同热载体温度对产品挥发分的影响程度，将产品挥发分绘制柱状图如下：上图可以看出，相同干馏环境温度，相同干馏时间，700℃、750℃、800℃、850℃、900℃的热载体对产品的挥发分影响程度不是很明显。环境温度为 300℃和 400℃时，只有 900℃的热载体干馏出的产品挥发分明显低于其他四组的数值，但随着环境温度的升高，900℃

热载体干馏效果的优势逐渐丧失。

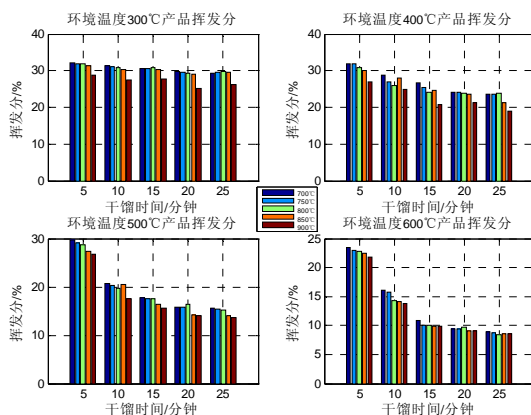


Figure 5. On heat carrier temperature influence on volatile
图 5. 热载体温度对挥发分影响

3.4 干馏环境温度对半焦性能的影响

将表中相同热载体温度下，不同环境温度的试验数据剥离按照干馏时间 5 分钟、10 分钟、15 分钟、20 分钟、25 分钟分类后，对产品挥发分作柱状图如下：

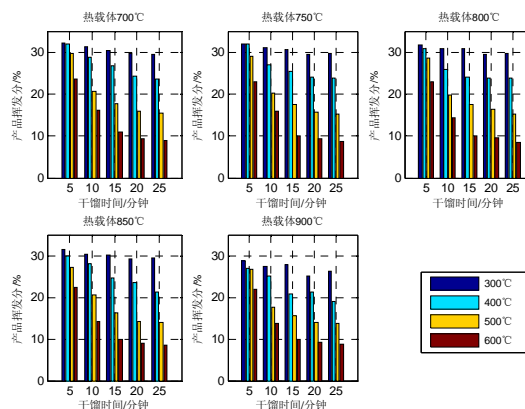


Figure 6. On destructive distillation ambient temperature influence on volatile
图 6. 干馏环境温度对挥发分影响

从上图可以清晰看出，热载体温度相同时，随着干馏时间的增加，不同干馏环境温度下得到产品的挥发分的变化明显，干馏环境温度对热载体干馏粉煤的干馏效果有着很大的影响。

结论：

1. 热载体干馏粉煤试验中，大粒径 ($d > 2.5\text{mm}$)

挥发分偏高,中等粒径($1.5\text{mm}<d<2.5\text{mm}$)和小粒径($d<1.5\text{mm}$)粉煤的挥发分变化不大,所以没有必要刻意减小粉煤粒径来降低产品挥发分;

2. 干馏时间对产品挥发分影响很大,产品挥发分基本随着干馏时间的延长而降低,但环境温度 300°C ,干馏时间25分钟挥发分高于干馏时间20分钟的挥发分;当环境温度升高至 500°C 以上,干馏时间的延长只能带来少许挥发分的减小,工业生产中不经济;

3. 热载体温度对产品挥发分影响程度非常有限,只有高温热载体(900°C)对产品挥发分在低环境温度(300°C 和 400°C)时,影响比较明显;

4. 干馏环境温度对产品挥发分有着很大的影响,随着干馏环境温度的升高,产品挥发分迅速降低。

References (参考文献)

- [1] ZHANG Shuangquan, WU Guoguang. Coal Industry[M]. China University of Mining and Technology press,2006,P1~3
张双全,吴国光.煤化工[M].中国矿业大学出版社,2006,P1~3.
- [2] HU Guoxin, FANG Mengxiang, LI Xuntian, et al. Experimental studies on pyrolysis of Datong bituminous coal with solid heat carrier in fixed bed[J]. Journal of Zhejiang University,1997, 31(3): P352~359.
胡国新,方梦祥,李绚天,等.固定床中煤与热载体颗粒混和热解规律的试验研究[J].浙江大学学报,1997,31(3): P352~359.
- [3] Babu B V, Chaurasia A S. Modeling for pyrolysis of solid particle:kinetics and heat transfer effects[J]. ECM,2003, 44: P2251~2275.
- [4] HU Guoxin, TIAN Weixue, XU Wei et al. Devolatilization Model of Large Coal Particles in Moving Bed[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2001, 35(5): P733~736.
胡国新,田伟学,许伟,等.大颗粒煤在移动床中的热解模型[J].上海交通大学学报,2001,35(5): P733~736.
- [5] YAN Jinding,CUI Hong,YANG Jianli, et al.Research on pyrolysis behavior of Yanzhou coal using TG/MS[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2003,32(3):P311~315.
- [6] YU Hongzhi, LV Wenchao, XU Shuming, et al. Numerical Simulation of Large Coal Particle Devolatilization in a Fluidized Bed Allowing for Devolatilization Heat[J]. Journal of China University of Science and Technology, 1998, 28(3): P351~355.
余宏志,吕文朝,徐庶民,等.考虑热解热的大颗粒煤热解过程计算模拟[J].中国科技大学学报,1998,28(3): P351~355.
- [7] LI Haibing, BAI Xiugang, HU Zhen. Pyrolysis of Coal in a Fluidized Bed: Experimental and Mathematical Simulation[J]. Coal Chemical Industry,1998,(2): P28~33.
李海滨,白秀刚,胡振.煤在流化床中的热解-试验研究及数学模型[J].煤化工,1998,(2): P28~33.
- [8] WU Wenyuan, YANG Lidan, ZHOU Ding. Coal pyrolysis in carrier fluidized bed[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, 22(2): P406~411.
吴文渊,杨励丹,周定.煤在热载体流化床中的热解模型[J].燃料化学学报,1994,22(2): P406~411.
- [9] LIU Qin, LV Junfu, ZHANG Jiansheng, et al. Sulphur Removal During Coal Pyrolysis in a Fluidized Bed of Reducing Condition[J].Journal of China University of Mining and Technology,2003,32(4): 367-370.
刘青,吕俊复,张建胜,等.还原态下流化床煤热解硫的释放[J].中国矿业大学学报,2003,32(4): 367-370.
- [10] SUN Qinglei,LI Wen, CHEN Haoqing,et al.Characteristic of sulfur2containing gases released from the pyrolysis of coal macerals [J].Journal of China University of Mining & Technology,2005,34(4): P518~522.
孙庆雷,李文,陈皓庆,等.煤显微组分热解过程中含硫气体逸出特征[J].中国矿业大学学报,2005,34(4):P518~522.
- [11] Yan Jin-ding,Cui Hong,Yang Jian-li,Liu Zhenyu, Research on Pyrolysis Behavior of Yanzhou Coal Using TG/MS [J].Journal of China University of Mining & Technology,2003,32(3): P311~315.
闫金定,崔洪,杨建丽,等.热重质谱联用研究兖州煤的热解行为[J].中国矿业大学学报,2003,32(3): P311~315.