

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.020

陶凤惠, 曾鸣, 施杰, 等. 褐煤低温干馏及产物的利用[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(1): 78-82.

褐煤低温干馏及产物的利用

陶凤惠, 曾鸣, 施杰, 郑星, 钱璨

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 介绍了褐煤的性质及褐煤提质的常规方法。重点介绍了国内外褐煤低温干馏的典型工艺、特点及开发应用现状。分析了干馏工艺中不同的加热方式、热载体类型以及干馏条件对干馏过程和产品的影响。阐述了褐煤低温干馏产品—褐煤半焦、低温煤焦油以及焦炉煤气的综合利用途径。基于目前国内外褐煤低温干馏工艺大多数处于试验或示范性装置运营阶段, 未实现大规模运行, 指出未来褐煤低温干馏工艺应走大型化、多联产的新型工业化道路, 进一步拓宽干馏产品的应用领域, 提高其附加值和利用率, 才能实现褐煤资源综合效益最大化和可持续发展。

关键词: 褐煤; 褐煤提质; 低温干馏; 半焦; 煤焦油; 焦炉煤气

中图分类号: TQ523.2; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2014)01-0078-05

Lignite low-temperature pyrolysis and utilization of its products

TAO Fenghui, ZENG Ming, SHI Jie, ZHENG Xing, QIAN Can

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

Abstract: Introduce the nature of lignite and the conventional ways of lignite upgrading. Detail the typical processes, characteristics, development and utilization states of lignite low-temperature pyrolysis at home and abroad. Investigate the influence of heating methods, heat carrier types and reaction conditions on the process and products. Introduce the utilization of pyrolysis products, lignite char, low-temperature coal tar and coke oven gas. Most of lignite low-temperature pyrolysis projects are still experimental, that means there are no large-scale operation experience. To maximize lignite utilization benefits and realize sustainable development, the lignite low-temperature pyrolysis should follow a large-scale and industrial road, further expand the application fields of its products, improve its additional value and utilization rate.

Key words: lignite; lignite upgrading; low-temperature pyrolysis; char; coal tar; coke oven gas

1 褐煤提质方式

据测算, 全世界褐煤地质储量约为 4 万亿 t, 中

国已探明褐煤保有储量为 1311.42 亿 t, 约占煤炭保有储量的 13%^[1-2]。随着优质煤炭资源的不断减少, 对褐煤的利用成为一种必然趋势。

收稿日期: 2013-09-15 责任编辑: 宫在芹

作者简介: 陶凤惠(1985—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事矿物加工理论、工艺和设备的研究。E-mail: taozi-angel@163.com

褐煤中水分、灰分及含氧量、含油率较高,含碳量、含硫量低,挥发分一般在45%~55%,无黏结性,热稳定性差,化学反应强,含有不等量的腐植酸,燃烧时热值低,储存时易风化自燃,单位能量运输成本高,不利于长距离运输和储存。基于褐煤性质的特殊性,其加工利用方式主要有:燃烧发电,气化,液化,热解炼焦,制取化工产品腐植酸、褐煤蜡。由于褐煤水分高,用于坑口发电热值较低,降低了褐煤的利用率,且燃烧时产生大量粉尘和CO₂,严重污染环境。另外,褐煤气化、液化和热解炼焦需将煤中水分降至10%以下,因此褐煤提质成为首要前提。

褐煤提质是指通过物理或化学方法提高褐煤质量的过程。褐煤在一定温度下经过脱水 and 热分解作用后,除脱去大部分水分外还伴有部分含氧官能团的脱除,使煤的组成和结构发生变化,变得更为致密,具有类似烟煤的性质,燃烧过程中减少了水汽蒸发而消耗的热量,提高了褐煤热值和燃烧效率^[3]。目前,国内外褐煤提质技术分为三大类:干燥脱水提质技术、成型提质技术、热解提质技术。

干燥脱水提质脱除了褐煤的外在水和大部分内在水,对挥发分基本没有影响,干燥后更易引起自燃,另外褐煤自身的物理性质及化学结构没有改变,易产生复吸现象。通过这种提质方式得到的褐煤不宜长距离运输,主要用于褐煤的预处理加工。

褐煤在成型之前一般都要进行预干燥,成型过程中由于高压或剪切作用,改变了煤的孔隙结构^[4],脱除了部分内在水分,提高了发热量。细粒煤的成型既可以满足不同褐煤加工方式以及不同炉型对褐煤粒度的要求,又解决了运输中的粉尘污染问题,降低了运输成本。但干燥脱水提质和成型提质属于物理提质,没有生成副产品,一般只用于燃烧,不能满足褐煤的多途径利用,也不能最大限度地提高褐煤的利用率。

褐煤热解提质即褐煤低温干馏,是通过化学方法,在隔绝空气的条件下,最终温度控制在500~600℃左右对褐煤进行低温干馏。干馏过程中褐煤发生了焦化和热分解等化学变化,不但可以脱除褐煤中的内在水和外在水,还可以降低褐煤中的挥发分^[5],很大程度上消除了褐煤自燃的安全隐患,不仅可以得到发热量较高的褐煤半焦,还可以得到低温煤焦油和焦炉煤气,这3种产品都具有非常高的利用价值。因此,褐煤低温干馏是低变质煤高效环保利用的一条有效途径,应大力发展褐煤低温干馏

技术,拓宽褐煤的应用领域,提高产品附加值及应用效率。

2 国内外褐煤低温干馏工艺

国外对褐煤低温干馏技术的研究较早,德国、澳大利亚、美国和日本等国对褐煤低温干馏技术的研究比较活跃,技术上也较成熟。表1为国外具有代表性的褐煤低温干馏工艺。目前国内的低温热解技术基本还处于示范研究阶段,技术可靠性和经济可行性还有待验证。表2为国内较典型的褐煤低温干馏工艺。

干馏方法按照炉的加热方式不同可以分为外热式、内热式和内热外热混合式。使用外热式方法加热时,介质与原料不直接接触,热量由炉壁传递给原料;使用内热式方法加热时,加热介质与原料直接接触,由于加热介质的不同又分为固体热载体法和气体热载体法。内热式方法热效率低,原料煤受热不均匀,挥发产物发生严重的二次分解。外热式方法克服了这一缺陷。气体热载体干馏工艺通常是将过热的烟道气引入热解室,将热量传递给煤料,典型工艺有美国的COED工艺、ENCOAL工艺和波兰的双沸腾床工艺等。固体热载体干馏工艺则利用高温半焦或陶瓷球、砂子等与原料煤在热解室内混合,利用热载体的显热使煤热解,代表工艺有德国的L-R工艺、美国的Toscoal工艺、西方热解工艺(ORC)等。与气体热载体干馏工艺相比,固体热载体干馏生产的焦油质量好,避免了气体载体对煤热解析出的挥发产物的稀释,同时也降低了冷却系统的负荷。相对而言,固体热载体干馏工艺优势明显。按照原料煤的运动状态可分为固定床、流化床、移动床和气流床等^[6]。

影响褐煤低温干馏的因素很多,大体可以分为两类:一是原煤性质(包括煤种、煤的粒径和煤中矿物质的组成及含量等)。煤种不同,所得产品的产率和成分有所不同,一般煤阶越低,焦油及煤气的产率越高,褐煤焦油产率为4.5%~23%,煤气产率为6%~22%;煤阶越高,半焦产率越高。煤的粒径大,晶格结构疏松,有利于水分、挥发分的析出。一般原料煤中矿物灰分高,所得半焦的灰分也越高。二是热解反应条件(包括加热速率、停留时间、热解终温和热解压力等)。加热速率对干馏的影响较大,加热速度越快低分子产物多,焦油产率低;加热速度越慢固体残渣产率越高。提高褐煤的加热速度,

焦油产率升高,半焦产率下降,煤气产率也稍有下降。热解温度对干馏有一定影响,在 100 ~ 120 °C 时褐煤水分脱除,200 °C 以上时结合水释出,大于 300 °C 时挥发分析出,产生热解反应,对于低温干馏最终温度控制在 510 ~ 600 °C 较为适宜,大于 600 °C 时半

焦开始向焦炭转化。对于热解压力对干馏的影响,一般情况下压力越高,焦油产率越低,半焦和焦炉煤气产率越高,半焦强度越高^[7-8]。此外,热解过程还受反应气氛等其他因素的影响,这些影响因素在褐煤热解过程中相互制约、相互作用。

表 1 国外褐煤低温干馏工艺

| 项目 | 原理及特点 | 开发应用状况 |
|-------------------------------------|--|---|
| 德国的 Lurgi - Ruhrgas (L - R) 热解技术 | <ul style="list-style-type: none"> ①直立移动床式 ②焦炭循环做热载体 ③高温快速加热 ④用高挥发分低煤化度煤制取焦油,产油率高,能耗低,设备结构简单 | 在处理能力 12 t/d 的装置上已经掌握,并建立了处理能力 250 t/d 的试验装置及处理能力 800 t/d 的工业装置 |
| 美国开发的 Toscoal 煤低温热解技术 | <ul style="list-style-type: none"> ①卧式转鼓(回转窑) ②用陶瓷球作热载体 ③快速加热干馏 | 已在 1976 年建成的处理能力为 25 t/d 的中间装置上实验成功,1982 年兴建处理能力 6.6 万 t/d 的工业装置 |
| 澳大利亚联邦科学与工业研究所(CSIRO)研究开发的流化床快速热解工艺 | 有两个流化床层,一个通过半焦燃烧生成加热用半焦,加热半焦进行循环 | 近期在试验室开发具有最大液体产率的工艺方法,并建成处理能力 23 kg/h,采用空气或本工艺的循环气作为流化介质的中试厂 |
| 日本的煤炭快速热解技术 | <ul style="list-style-type: none"> ①约 700 °C 将煤快速热解,并将生成的半焦部分气化作为热解炉的热源。 ②对煤种的依存性很大,但一般可提高液体和气体的收率 | 先建了 7 t/d 的工艺开发实验装置,后于 1996 年设计了原料煤处理能力 100 t/d 的中试装置,1999—2000 年建成并投入试运转和实验运行 |
| 西方热解工艺(ORC) | <ul style="list-style-type: none"> ①气流床 ②半焦循环作热载体 ③快速短时间干馏 ④焦油的二次分解少,收率大 | 已建成处理能力 3.6 t/d 的中间装置,并在宽范围条件下进行条件实验 |
| COED | <ul style="list-style-type: none"> ①多段流化床 ②利用燃料气的内热式 ③热效率大 | 已有处理能力 36 t/d 的中间装置,并附有油加工设备 |
| 前苏联的褐煤固体热载体热解(ETCH - 175)工艺 | <ul style="list-style-type: none"> ①先用烟道气干燥,再在气流式预热器中预热 ②干馏产品经除尘后冷凝分离 ③装置能量效率为 83% ~ 87% | 建有处理能力 4 t/h 和 6 t/h 的中试装置;在克拉斯诺雅尔建成了处理能力 175 t/d 的 ETCH - 175 工业化装置 |
| IGT 工艺 | <ul style="list-style-type: none"> ①采用流化床和气流床,气流床位于流化床上部,可适应较大范围物料粒度需要 ②供热通过煤气和半焦的间接加热实现 | |
| LFC 气体热载体热解工艺 | <ul style="list-style-type: none"> ①内热式 - 低温 - 中速 - 气体热载体 ②采用 MK 粉尘抑制剂,粉尘量降至 10% 以下 | 1992 年在科罗拉多州的吉勒特市附近建成第一座示范厂,处理能力 1000 t/d。2006 年开始与中国大唐华银发电股份有限公司合作,建成大唐华银东乌褐煤干燥示范装置项目,年处理褐煤 30 万 t |

表2 国内褐煤低温干馏工艺

| 项目 | 原理及特点 | 开发应用状况 |
|-----------------------------|---|--|
| 北京煤化工分院开发的多段回转炉(MRF)热解工艺 | 其流程是将粒度为6~30 mm的褐煤在回转干燥器中干燥后进入外热式回转热解炉中低温热解。所得半焦在冷却回转炉中用水冷却熄焦后得到提质半焦产品。由热解炉排出的热解气进一步处理利用 | 规模为60 t/d,达到工业试验规模。于20世纪90年代初在内蒙古海拉尔建起了5.5万 t/a规模的工业示范厂 |
| 中科院山西煤化所的BT工艺 | ①实现煤炭分级转化 ②下行床与循环流化床耦合 ③快速热解,快速分离,快速冷却 ④条件温和,工艺简单 | 在陕西府谷建成了处理量为10 t/h的中试装置 |
| 鞍山热能研究院的褐煤低温干馏改质技术 | ①内热式直立炉 ②煤在炭化室自上而下经过预热段、加热段、冷却段 | 在内蒙古鄂尔多斯地区和陕西神木地区设计、建设了规模为30~60万 t/a的直立炉工程 |
| 大连理工大学开发的褐煤固体热载体干馏多联产(DG)工艺 | 将褐煤与热的载体(热半焦)快速混合加热使其热解(干馏)而得到轻质油品、煤气和半焦的技术。褐煤固体热载体快速热解技术适于处理-6 mm粉状褐煤,可利用资源广,煤焦油产率高,焦油性质好,干馏煤气热值高,生产过程耗水量小 | 研究开始于1981年,并于1992年在平庄进行了处理能力150 t/d的褐煤固体热载体干馏的工业性试验,并建成5.5万 t/a的工业性示范厂 |

综上所述,不同的低温干馏工艺由于加热方式、载体形式、煤料的运动状态以及反应条件的不同得到的半焦、低温煤焦油以及焦炉煤气的数量及各组分含量不同。生产中要根据想要获得产品的数质量要求选取合理的工艺,控制好相应的反应条件。另外,褐煤热解提质技术还可与煤制甲烷气、煤间接制油、褐煤制腐植酸、合成化工等分别组成联合工艺,有效延长褐煤产业链,实现社会、经济环境、综合效益最大化^[9]。

3 褐煤低温干馏产品的利用

褐煤低温干馏主要产品是褐煤半焦,另外还有低温煤焦油和焦炉煤气两种副产品,3种产品都具有极高的利用价值。褐煤半焦较褐煤原煤水分大大降低,发热量显著提高,除用于燃烧外还可用于制备活性炭、作还原剂等;低温煤焦油可以加氢制取清洁燃料,提取化工产品等;焦炉煤气可用作燃料、化工原料。

3.1 褐煤半焦的利用

褐煤半焦是褐煤低温干馏的主要产物,其产率为60%~70%,水分在3%~4%,挥发分减少,固定碳增加,含硫量降低,气孔率增大,反应活性高,比

电阻增大,强度一般都不大,低于高温焦炭。半焦的用途主要有以下六方面:

1) 作工业燃料和民用燃料。由于褐煤半焦较原煤水分减少,硫含量降低,仍含有部分挥发分,反应活性提高,固定碳增加,燃烧性能良好,发热量和燃烧效率提高,同时CO₂和SO₂等污染物的排放也大大减少。可直接作为水泥窑炉和发电锅炉的燃料使用;褐煤半焦易于磨碎,适合用作高炉炼铁的喷吹燃料。另外,由于低温干馏的时候析出了焦油,因此半焦在燃烧时不会形成焦油,为无烟燃烧,且有一定块度,适合作民用燃料。

2) 低灰褐煤半焦比电阻较高、反应活性较好,且灰分可达5%,理论上可替代木炭作硅冶炼还原剂,减少工业硅生产中的木炭用量,降低生产成本^[10],且低灰半焦经进一步加工处理还可以得到碳分子筛。

3) 由于具有丰富的微孔结构和强大的吸附催化性能,反应活性好,而且半焦未热解完全,内部含较多的氧和氢,改性容易,适宜作兼有吸附与催化双重特性的活性碳基材料烟气脱硫剂以及替代价格昂贵的活性炭用于各种污水处理。

4) 褐煤半焦经成型,可得到适用于铁合金冶炼

的型焦,节约了焦煤资源。

5) 优质褐煤半焦还可作配焦煤用,扩大炼焦煤资源^[11]。

6) 中低灰分的褐煤半焦可用于制备水焦炭作为气化原料,成浆浓度可达60%以上。

3.2 低温煤焦油的利用

由于褐煤无黏结性,无胶质层,采用低温热解技术生产的煤焦油,其组成和性质类似于重油,外观呈黑褐色黏稠液体,密度在 1 g/cm^3 左右,含有多种形式存在的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 以及丰富的 $-\text{OH}$ 官能团,即含有较多的酚类物质和脂肪结构,化学活性好,是一种非常有价值的资源,是生产柴油、汽油及煤油的宝贵原料。褐煤煤焦油中含有大量的蜡类物质,可用于生产洗涤剂和表面活性剂等。酚类物质的存在会使油品的残炭量增加、味臭、变色、具有腐蚀性及燃烧情况差等负面作用,因此从煤焦油中分离提取附加值较高、市场需求量较大的酚类以及苯、萘、蒽等化学品精制后作为化工原料的价值极大。

目前,煤焦油的工业应用除一小部分用于提取化工产品外,大部分作为燃料直接粗放式燃烧,排放的烟气中含有大量的 SO_x 和 NO_x ,对环境造成严重的污染和破坏。因此,对煤焦油进行加氢改质使之成为环境友好型清洁燃料,具有良好的经济、社会和环保效益^[12]。另外,褐煤低温煤焦油除制取各种液体燃料和提取酚类物质外还可以加工得到石蜡、沥青、电极焦、润滑油和防腐油等^[13]。

3.3 焦炉煤气的利用

干馏焦炉煤气中可燃气体的组分为: H_2 12%~17%, CO 7.0%~10%, CH_4 12%~17%,热值达 $7140\sim 8400\text{ kJ/m}^3$ ^[14],主要用途有作燃料气,化工原料,制氢。作为燃料气使用时可用作工业燃气,民用燃气和发电,热值高,有利于长距离输送,降低了环境污染。由于焦炉煤气中含有相当数量的不饱和烃、烷烃及氢,可用于化学合成,是良好的化工原料。焦炉煤气可用于制天然气、LNG等,也可将 CH_4 转化为 H_2 和 CO ,即合成气,用于生产化工产品(合成氨-尿素、甲醇及二甲醚等),用于直接还原铁生产工艺,还可将合成气用F-T技术生产合成油。 H_2 是重要的化工原料之一,采用变压吸附技术(PSA)可从焦炉煤气中提取高纯度的氢。也可将

焦炉煤气转化为合成气,然后通过水煤气变换反应将焦炉煤气转化成为 H_2 ^[15]。

4 结 语

目前国内外褐煤低温干馏工艺大多数处于试验或示范性装置运营阶段,未实现大规模运行。因此,未来的褐煤低温干馏工艺应走大型化、多联产的新型工业化道路,实现褐煤资源综合效益最大化和可持续发展。应在稳步提升半焦产能的基础上,将更多精力放在推进煤焦油深加工和焦炉煤气的综合利用上,进一步延长产业链,提高附加值。

参考文献:

- [1] 邵俊杰. 褐煤提质技术现状及我国褐煤提质技术发展趋势初探[J]. 神华科技, 2009, 7(2): 17-22.
- [2] 尹立群. 我国褐煤资源及其利用前景[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(8): 12-14.
- [3] 梁永煌, 游伟, 章卫星. 关于我国褐煤提质技术的应用现状及存在问题的解决方案[J]. 化肥设计, 2012, 50(6): 1-9.
- [4] 申静, 陈芃娜, 李明, 等. 我国褐煤利用现状及经济性分析[J]. 河南化工, 2012, 29(11, 12): 6-8.
- [5] 王文清. 浅谈褐煤提质的意义[J]. 山西化工, 2012, 32(3): 44-46.
- [6] 郭树才, 胡浩权. 煤化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 6-26.
- [7] 付玉强. 浅谈煤化工中的煤低温干馏[J]. 科技与企业, 2011(7): 196.
- [8] 赵振新, 马步伟, 朱书全, 等. 褐煤低温干馏实验研究[J]. 黑龙江科技学院学报, 2013, 23(2): 124-129.
- [9] 关珺, 何德民, 张秋民. 褐煤热解提质技术与多联产构想[J]. 煤化工, 2011(6): 1-4.
- [10] 翁巧银, 陈雯, 沈强华. 褐煤半焦中挥发分对半焦脱灰效果的影响[J]. 煤炭转化, 2006, 29(4): 38-40.
- [11] 马国君, 戴和武, 杜铭华. 年轻煤半焦特性及非燃料利用途径探讨[J]. 煤炭分析及利用, 1995(1): 1-3.
- [12] 侯沛, 唐凤金, 卢红波, 等. 中低温煤焦油加氢工艺技术概述[J]. 化肥设计, 2011, 49(5): 12-15.
- [13] 孙会青, 曲思建, 王利斌. 低温煤焦油生产加工利用的现状[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(5): 34-38.
- [14] 王永军. 煤干馏生产半焦、煤焦油及干馏炉煤气的发展前景[J]. 燃料与化工, 2010, 41(1): 9-11.
- [15] 杨力, 董跃, 张永发, 等. 中国焦炉煤气利用现状及发展前景[J]. 山西能源与节能, 2006(1): 1-4.