

褐煤及其热解产品利用现状

刘军¹, 邹涛¹, 初荣², 畅志兵², 林益安¹

(1. 西北化工研究院, 陕西 西安 710061; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了提高褐煤利用率, 介绍了国内褐煤资源的储量形态、分布。分析了目前褐煤的利用途径, 包括共伴生资源的利用、直接燃烧、干燥脱水与成型、气化、液化、制水煤浆与热解。并进一步分析了褐煤热解气、液、固产品的利用方向。提出了褐煤半焦利用的新方法, 即利用半焦干法气化, 或将半焦和热解废水等制成水煤浆, 通过湿法气化制得合成气, 再通过甲烷化催化剂将合成气制成甲烷, 或将合成气通过费托合成制成汽油柴油。

关键词: 褐煤利用; 热解; 煤焦油; 半焦利用; 半焦气化; 合成气甲烷化

中图分类号: TQ536; TD849

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2014)05-0097-04

Utilization status of lignite and pyrolysis products

LIU Jun¹, ZOU Tao¹, CHU Mo², CHANG Zhibing², LIN Yian¹

(1. Northwest Research Institute of Chemical Industry, Xi'an 710061, China;

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

Abstract: In order to improve the utilization rate of lignite, the lignite reserves and distribution status was introduced. The utilization ways of lignite, including associated resources utilization, lignite direct combustion, dehydration and briquetting, gasification, liquefaction, pyrolysis and coal water mixture preparation were introduced. Then the using direction of gas, liquid and solid productions of lignite pyrolysis were further investigated. The authors put forward some new utilization methods of lignitic semi-coke, including gasifying the semi-coke by the dry gasification and preparing coal water mixture (CWM) with semi-coke and pyrolytic waste water. The CWM was gasified to produce syngas by the wet gasification. Then the syngas was used to prepare methane with methanation catalysts, or compound petrol and diesel by Fischer-Tropsch synthesis.

Key words: lignite utilization; pyrolysis; coal tar; semi-coke utilization; semi-coke gasification; syngas methanation

0 引言

中国煤田地质勘探结果表明, 褐煤主要分布在华北的内蒙古东部地区, 占褐煤资源总量的75%以上; 中国第二大褐煤基地在西南的云南省境内, 其储量占全国褐煤总储量的12.5%左右, 其他地区褐煤资源量均不到全国资源褐煤资源总量的3%^[1]。由中国第三次煤炭资源普查可知: 由中国褐煤总资源量占中国煤炭资源总量的5.74%, 约为 3.19×10^{11} t; 中国已发现褐煤资源量占中国已发现煤炭资源总量的12.68%, 约为 1.29×10^{11} t, 可见, 拥有较大储量的褐煤是支撑煤炭可持续开发的潜在能源资源^[1-2]。当前, 高阶煤储量日趋减少, 开采难度也越

来越大, 如何充分、合理地利用低阶煤已经提上日程。褐煤的利用途径主要包括: 共伴生资源的利用, 直接燃烧, 干燥与成型, 气化、液化及热解^[3-4]。在这些利用途径中, 只有直接燃烧和气化是对煤炭资料利用相对彻底的方法, 其他方法, 特别是干燥、成型和热解常伴有固态产物的产生。褐煤热解既可以得到热解煤气, 又可以得到液态焦油, 在当前是一种比较热门的低阶煤处理工艺。而热解过程得到的固态半焦产品, 粉尘含量大, 如何合理利用它, 既是一个能源问题, 也是一个环境问题, 还有许多研究要做。褐煤热解半焦具有较好的反应活性, 非常适合进行综合加工和能源转换。文章对褐煤半焦的利用做了详细分析, 即将半焦通过干法或者湿法气化转

收稿日期: 2014-06-27; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.05.024

作者简介: 刘军(1985—), 男, 湖南新化人, 助理工程师, 硕士, 从事煤化工相关技术研究工作。E-mail: liujun13232@126.com

引用格式: 刘军, 邹涛, 初荣, 等. 褐煤及其热解产品利用现状[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(5): 97-100.

LIU Jun, ZOU Tao, CHU Mo, et al. Utilization status of lignite and pyrolysis products[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 97-100.

化成合成气,再利用费托合成转化为 CH_3OH 、 CH_3OCH_3 、柴油、LPG 等化工产品^[3-4]。半焦化及制备天然气需要较大的投资,同时也需要政府政策的积极导向。

1 褐煤资源概况

根据资料分析发现,中国褐煤资源分布相对比较集中,大多数褐煤的硫含量低于 1%。对褐煤资源的勘探普查仍要加大力度。如何合理勘探、开发中国褐煤资源,对褐煤的清洁综合利用具有十分重要的作用。中国褐煤资源分布见表 1。由表 1 可知,中国褐煤主要分布在华北的内蒙古东部地区,占褐煤资源总量的 75% 以上。中国第二大褐煤基地在西南的云南省境内,其储量占全国褐煤总储量的 12.5% 左右^[5]。

表 1 中国褐煤资源分布 %

项目	华北	东北	华东	中南	西南	西北
占全国褐煤储量	77.8	4.7	1.3	2.0	12.5	1.7
占本区煤炭总储量	16.2	19.5	2.6	7.6	15.8	2.9

2 褐煤利用方向

由于褐煤变质程度较低,其本身的特点如水分含量高,发热量偏低,易风化和自燃,运输成本高,远距离运输和贮存非常不便,且煤炭燃烧时热效率较低, CO_2 和粉尘的排放量也较大,这些都是直接制约褐煤利用的因素。

2.1 褐煤共伴生资源的利用

褐煤共伴生资源主要分为共伴生矿产资源和元素 2 类。共伴生矿产资源主要有硅藻土、油页岩、膨润土等;共伴生元素主要有铀、锆、钙等元素^[6-8]。

通过对共伴生资源的开采利用,深加工得到化工原料,提高资源的利用价值。褐煤中伴生的元素虽然富集的程度各有差异,但其经济价值非常高,有时可能超过褐煤本身,对不同品位的锆和铀含量,可回收利用达到工业利用价值的伴生元素。

褐煤大分子结构吸附有大量的水分子物质,通过有机溶剂抽提萃取,可以得到褐煤蜡等多种高附加值的产品。褐煤的腐植酸含量在 30% ~ 50%,腐植酸既是土壤的改良剂,同时也是水泥、水煤浆的添加剂,利用价值十分可观。

2.2 褐煤直接燃烧

中国褐煤的储量较大,如果在褐煤坑口建设电

厂,将褐煤作为燃料动力用煤用于坑口电站燃烧发电是比较合理的。但是褐煤高水分、低热值的缺点,直接燃烧毛煤,往往满足不了电厂的要求。褐煤直接燃烧时,水分的蒸发会吸收大量热量;同时燃烧产生的热烟气带走 30% 以上的热量,导致褐煤直接用作燃料时能量利用效率非常低^[9]。

按照褐煤的赋存形式、煤质特征,区别对待不同褐煤煤种,使企业的经济效益更趋合理。考虑到褐煤后的利用局限,应适当对其干燥或热解提质加工后再加以利用^[7-8]。

2.3 褐煤干燥脱水与成型

煤的干燥脱水可分为机械脱水、蒸发脱水和非蒸发脱水 3 类。目前,工业上应用较多的是以对流加热的方式,利用热烟气或蒸汽加热,脱除煤中的水分。通过热处理的方法,改善褐煤水分高、热值低、热稳定性差的性质,提高原煤的发热量,降低运输成本。干燥后褐煤的孔隙比较发达,复吸水能力很强,影响干燥效果。

褐煤易碎,干燥产品中粉尘含量在 30% ~ 50%,运输不便,目前一般是先将褐煤干燥,再通过压制成型煤后再利用。粉煤成型是煤炭高效洁净利用的一种有效手段,不但可以减少对块煤的依赖,而且提高了低阶煤的燃烧效率,使煤炭资源得到合理利用^[9]。

2.4 褐煤气化与水煤浆

和固态燃料相比,气态燃料更具优势,主要表现在:气态燃料燃烧时比较稳定,环境污染很小;气态燃料输送方便,容易净化,控制原料的组成可以调节气体燃料的组成。

20 世纪,煤气化技术发展迅速。一般来说,块煤或型煤可以用移动床进行气化,具有一定粒度的碎煤或粉煤可以用流化床进行气化,极细粉煤或水煤浆可以用气流床进行气化。褐煤作为气化原料有许多缺陷,如高挥发分、高灰分、高水分、灰熔融性变化大、抗碎强度低、热稳定性差、气化时透气性差等,因而移动床气化限制了褐煤的利用。

褐煤的成浆性适中,煤浆黏度偏高,对成浆性、流动性好的褐煤,在水资源充足的环境条件下,可制成水煤浆,再通过气化方法对褐煤加以利用。

2.5 褐煤液化

低阶煤 C 含量低, H/C 比偏高,且低阶煤结构中有较多的 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}_2-$,液化反应活性较高,容易液化。

煤液化包括直接液化和间接液化。直接液化的产品主要是柴油、喷气柴油、汽油等。间接液化的主要产品是煤油、柴油、石脑油和石蜡。

褐煤水分可达 30% 以上,在加氢液化时需要解决脱水能耗。另外,褐煤中 O、S 等元素在液化时会消耗大量 H_2 ,如何提高液化过程中 H_2 的选择性以及液化前去除杂原子,对降低 H_2 消耗量,从而降低液化成本具有重要意义。

中国石油资源紧缺,50% 以上依靠进口,低阶煤液化技术可以增加液体燃料油的供应,减少对石油的依赖,对中国的能源安全具有很高的战略意义^[10-11]。

2.6 褐煤热解

褐煤热解分为中低温热解和高温炼焦。褐煤热解可分为 3 个阶段:干燥脱气阶段、第一热分解阶段、第二热分解阶段。

褐煤高温炼焦是以软褐煤在无黏结剂下压制成型的型煤为原料,高温碳化制取焦炭的过程。褐煤型煤在炼焦过程中没有胶质体生成,导致型煤半焦的抗碎强度较差。

褐煤中低温热解可以得到半焦、煤焦油以及高热值煤气。煤气可以作为民用燃料替代气,半焦也是一种重要的燃料,焦油是一种重要化工原料,也可以作为石油液体燃料的替代品。由此可见,对褐煤进行热解,对热解产品分类利用是一种非常具有前景的褐煤利用方式^[12-13]。

3 褐煤热解产品利用

褐煤热解产品包括气、液、固三相产品,主要是半焦、煤焦油以及热解煤气,如何实现各种产品的充分利用,特别是固态的半焦如何利用,是一个值得探究的话题。

3.1 煤气利用

褐煤热解得到的煤气,其主要成分为 H_2 (50% ~ 60%)、 CH_4 (20% ~ 30%)、 CO (5% ~ 7%)、 CO_2 (2% ~ 5%)、 N_2 (3% ~ 5%)、 $C_1 \sim C_4$ 烃类^[14],其热值在 16 MJ/m^3 (标准状态下,下同) 以上,是高热值气体原料,可以作为民用燃气、管道燃气和化工合成原料气。

热解煤气中 H_2 、 CH_4 含量高,可以通过分离净化,得到高纯度的 H_2 和 CH_4 。另外,可以通过补碳的方式,在反应炉内,以甲烷化催化剂催化,利用 H_2 与 CO_2 、 CO 反应,合成高浓度的 CH_4 ,通过膜分离技

术或深冷分离技术,分离净化后再经压缩得到压缩天然气(CNG)、液化天然气(LNG)。

3.2 煤焦油利用

热解温度在 $450 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,可以获得低温煤焦油,热解温度大于 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,得到中高温煤焦油。中高温煤焦油是低温煤焦油二次分解后的产物,产率较低。

焦油中含有丰富的脂肪族长链烷烃、烯烃、芳香族化合物,可以提取多环芳香烃类,也可以作为化工原料进一步深加工得到一系列煤化工产品,或通过催化加氢精制,加工成汽油、柴油等液体燃料,代替石油产品。

褐煤挥发分高,理论上得到的煤焦油产率应该偏高,但与格金干馏相比,实际上得到的焦油产率偏低。主要原因是热解温度偏高,焦油部分分解,另一方面,煤大分子结构中的支链以 $C_1 \sim C_5$ 短链多,长链较少,热解后短链以 $C_1 \sim C_4$ 烷烃、烯烃分子的形式从煤中析出,其沸点偏低,常温下是气态形式,导致焦油收率偏低。

3.3 半焦利用

褐煤热解得到的半焦占原料煤的 50% ~ 70%,其产品具有水分低、挥发分低、发热量较高、孔隙发达等特点,有很好的应用前景。

图 1 为褐煤半焦的利用途径。

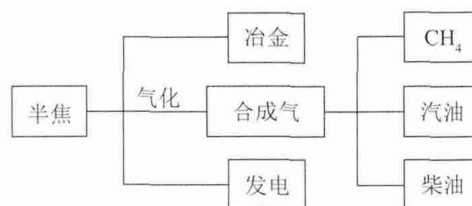


图 1 褐煤半焦利用途径

褐煤半焦孔结构发达,是一种很好的吸附材料,可以用于污水、烟气的净化处理,当吸附的污染物饱和后,还可以作为燃料直接燃烧。半焦强度低,可磨性好,经研粉、成型、活化可以制成活性炭,是一种很好的吸附剂。

冶金工业需要大量还原剂,低灰半焦反应活性高,比电阻高,杂质少,能满足冶金用还原剂的要求,且半焦中细粉较多,可以作为炭质还原剂应用于高炉喷吹炼钢、炼铁等冶金生产^[14-15]。

褐煤半焦稳定性差,易碎,粉尘含量高,不适合长距离运输,如果露天堆积,粉尘容易被风扬起,环境污染严重。

中国天然气储量少,市场需求量大,特别是最近

几年雾霾非常严重,国家出台政策,要求将燃煤取暖锅炉改用天然气锅炉,对天然气的需求量更大,有些地方甚至出现气荒。为了弥补天然气供应的不足,国内煤制天然气异常火热。

褐煤半焦发热量约为 20 ~ 30 MJ/kg,如果仅仅将其作为动力燃料,比较浪费。可以考虑利用半焦干法气化,或将半焦和热解废水等制成水煤浆,通过湿法气化制得合成气,再通过甲烷化催化剂将合成气制成甲烷,或者将合成气通过费托合成制成汽油、柴油。甲烷可以接入天然气管网用于工业、民用,也可以供给电厂发电;汽油、柴油可作为汽车燃料使用。这样既实现了褐煤资源的分级利用,也解决了褐煤热解过程产生的焦化废水的利用问题。

考虑到气化投资成本问题,以 100 万 t/a 半焦水煤浆气化规模估算,半焦按 400 元/t 计算,从原料到制备合成气整个气化过程的投资约需 10 亿元,从合成气经甲烷化催化剂制备出成品甲烷的投资约需 10 亿元,年产天然气约 4 亿 m³,合成的天然气成本价约 2 元/m³,市场价约 4 元/m³,每立方米天然气的利润空间比较可观。由此可见,以半焦为原料,通过湿法气化制得合成气,再由合成气甲烷化制备天然气市场前景广阔。

由于国家发改委对煤制天然气项目的审批有所限制,为了解决半焦利用、低阶煤合理利用、天然气的市场需求等多方面问题,需要政府政策的积极引导,合理布局,分区、分片规划,同时也需要实力雄厚的大公司投资,以财力、物力协作,既做到能源资源的合理利用,也能实现环境的可持续发展。

4 结 语

当前,能源供求变化日益严峻,人们更加重视如何从廉价的褐煤、低阶煤得到清洁能源,通过热解、气化,最大限度地实现对褐煤等资源有效合理的分级利用,褐煤的提质和综合加工利用意义非常重大。可以预见,褐煤热解、气化以及半焦气化生产下游产品有着广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] 毛节华,许惠龙. 中国煤炭资源预测与评价 [M]. 北京: 科学出版社,1999: 238 - 249.
- [2] 国家煤矿安全监察局. 中国煤炭工业年鉴 [M]. 北京: 煤炭信息研究院,2006.
- [3] 初 莱,李华民. 褐煤的加工与利用技术 [J]. 煤炭工程,2005 (2): 47 - 49.

- [4] 戴和武,谢可玉. 褐煤利用技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社,1999.
- [5] 戴和武,杜铭华,谢可玉,等. 我国低灰分褐煤资源及其优化利用 [J]. 中国煤炭,2001,27(2): 14 - 18.
- [6] 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.
- [7] 李德鹏,李建松,陈传绪. 加强对褐煤的高效利用 [J]. 现代矿业,2009(2): 23 - 24.
- [8] 张殿奎. 我国褐煤综合利用的发展现状及展望 [J]. 神华科技,2010,8(1): 51 - 56.
- [9] 杨茂生. 褐煤的加工利用途径研究 [J]. 内蒙古煤炭经济,2009(1): 8 - 9.
- [10] 沈 萍,刘喜奇,王立君,等. 浅谈褐煤的形成机制及开发利用 [J]. 中国煤炭地质,2009,21(S1): 17 - 18.
- [11] 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): 18 - 22.
- [12] 关 君,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(12): 1 - 4.
- [13] 贺永德. 现代煤化工技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社,2010.
- [14] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工 [M]. 北京: 化学工业出版社,2010.
- [15] 宋彬彬. 褐煤低温热改质及成浆性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学,2008.

(上接第 65 页)

3 结 语

济三选煤厂根据原煤性质及时调整跳汰机工作参数,解决了原煤煤质变差造成跳汰工艺分选精度和数量效率明显下降;生产低灰(小于 9.0%)精煤时,精煤质量不稳定;跳汰机透筛物多,精煤产率低等问题,摸索出一套行之有效的跳汰机操作方法。但在实际生产中还存在跳汰机工作参数调整滞后于原煤煤质变化等问题,有待进一步解决。

参考文献:

- [1] 马士忠,陈建平,刘新国,等. 济三选煤厂降低介耗生产实践 [J]. 洁净煤技术,2012,18(4): 16 - 19.
- [2] 谢广元. 选矿学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社,2002.
- [3] 王振生. 选煤厂生产技术管理各论 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社,1994.
- [4] 吴式瑜,岳胜云. 选煤基本知识 [M]. 北京: 煤炭工业出版社,2003.
- [5] 李贤国. 跳汰选煤技术 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社,2006.
- [6] 申瑞红. 四粒级选煤工艺在邯郸洗选厂的应用 [J]. 洁净煤技术,2012,18(6): 11 - 15.
- [7] 陈冬冰. 基于专家系统的跳汰机风阀自动控制 [D]. 太原: 太原理工大学,2003.