

煤中低温热解挥发分和硫脱除研究进展

杨凤玲¹,任磊¹,贾阳杰²,吴海滨²,狄子琛¹,程芳琴¹

(1. 山西大学 国家环境保护煤炭废弃物资源化高效利用技术重点实验室 低附加值煤基资源高值利用协同创新中心, 山西 太原 030006; 2. 山西瑞恩泽科技有限公司, 山西 太原 030006)

摘要:针对目前我国民用燃煤煤质较差,污染物无法集中处理,污染环境等问题,基于煤热解原理和硫的赋存形态,分析了气氛、添加剂、升温速率对煤热解过程的影响,论述了国内外目前较为成熟的粉煤干馏工艺,分析了粉煤干馏和块煤干馏的优缺点,提出了粉煤成型热解的工艺思路。重点介绍了目前山西大学和山西领君重工集团联合开发的无烟碳化型煤热解工艺路线,提出了一种洁净煤清洁燃烧多联产工艺系统。粉煤干馏工艺都以粉煤和粒煤为原料,易造成粉尘沉积和堵塞,无法高效分离。块煤可提高焦与油的分离效率,但非胶黏性煤热解过程中会粉化,效率不高。以半焦为热载体降低半焦利用效率,产生大量焦粉,焦粉民用燃烧需成型,且难以黏结成型,鉴于此,提出了配煤成型热解的思路。热解后半焦粉未经成型可提高油、气产率,强度较好,与焦油高效分离,其产品可根据工艺控制挥发分供民用。煤成型热解联产无烟碳化型煤工艺生产的型煤整体利用率高,产生的污染物提取可制成高附加值副产品,有效控制粉尘污染,提高煤炭的品质和价值。无烟型煤挥发分和发热量高于无烟煤,强度高,用于民用燃烧完全符合国家标准。洁净煤清洁燃烧多联产工艺将循环流化床发电、洁净煤生产和粉煤灰陶粒制作有机结合,可有效利用电厂预热作为热源,并将干馏型煤生产的干馏气用于陶粒烧结的气源,得到洁净型煤产品,实现了固废综合利用和洁净燃烧。

关键词:煤热解;硫;干馏工艺;成型热解;挥发分

中图分类号:TQ523

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0047-10

Research progress on volatiles and sulfur removal during low temperature pyrolysis of coal

YANG Fengling¹, REN Lei¹, JIA Yangjie², WU Haibing², DI Zichen¹, CHENG Fangqin¹

(1. Collaborative Innovation Center of High Value-added Utilization of Coal-related Wastes, State Environmental Protection Key Laboratory of Efficient Utilization Technology of Coal Waste Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Shanxi Rui En Ze Technology Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

Abstract: Aiming at the problem of serious air pollution caused by poor quality of coal and inability to centralize the treatment of pollutants in China's civil combustion at present, effects of atmosphere, additives and heating rate on coal pyrolysis was analyzed based on the principle of coal pyrolysis and the occurrence form of sulfur. The relatively mature dry distillation process of pulverized coal at home and abroad was discussed, the advantages and disadvantages of dry distillation of pulverized coal and lump coal were analyzed, and the technological thinking of briquette pyrolysis of pulverized coal was put forward. The pyrolysis process route of anthracite-carbonized briquette jointly developed by Shanxi University and Shanxi Lingjun Heavy Industry Group was introduced. Clean coal clean combustion multi-production process system was proposed. The dry distillation process of pulverized coal takes pulverized coal and granular coal as raw materials, which is easy to cause dust deposition and blockage, and can't be separated efficiently. Lump coal can improve the separation efficiency of tar and oil, but non-sticky coal will be pulverized in the pyrolysis process, and the efficiency is not high. Using semi-coke as heat carrier will reduce the utilization efficiency of semi-coke and produce a large number of coke powder. Civil combustion of coke powder needs to be shaped, and it is difficult to bond. In view of this, the idea of coal blending forming pyrolysis is put forward. The briquette of semi-coke

收稿日期:2018-12-10;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18121002

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFC0211401);国家科技惠民计划资助项目(2012GS140202)

作者简介:杨凤玲(1964—),女,山西临猗人,高级工程师,从事煤洁净燃烧方向研究。E-mail: yangfl@sxu.edu.cn。通讯作者:程芳琴,教授,从事煤洁净燃烧及固废利用方向研究。E-mail: cfangqin@sxu.edu.cn

引用格式:杨凤玲,任磊,贾阳杰,等.煤中低温热解挥发分和硫脱除研究进展[J].洁净煤技术,2019,25(1):47-56.

YANG Fengling, REN Lei, JIA Yangjie, et al. Research progress on volatiles and sulfur removal during low temperature pyrolysis of coal[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 47-56.



移动阅读

powder after pyrolysis can increase the yield of oil and gas, and has good strength. It can be separated from tar efficiently, and its products can be controlled for civil use according to the process. Coal briquette produced by coal briquetting pyrolysis combined with anthracite-carbonized briquette jointly has a high overall utilization rate. The pollutants produced can be extracted into high value-added by-products, which can effectively control dust pollution and improve the quality and value of coal. The volatile matter and calorific value of smokeless carbon are higher than those of anthracite coal, and the intensity of smokeless carbon is high. The smokeless carbon used in civil combustion fully conforms to the national standards. Clean coal clean combustion multi-production process system combines circulating fluidized bed power generation, clean coal production and fly ash ceramsite production. It can effectively use preheating of power plant as heat source, and use dry distillation gas produced by dry distillation briquette as gas source for ceramsite sintering to obtain clean briquette products, realizing comprehensive utilization of solid waste and clean combustion.

Key words: coal pyrolysis; sulfur; distillation process; molding pyrolysis; volatiles

0 引言

煤炭是我国主要能源,其中20%煤炭用于民用燃烧,民用燃料所占比重虽不大,但燃烧所产生污染物是燃煤电厂的8倍,且以往用于民用燃烧的煤质较差,污染物无法集中处理。现阶段要求民用煤挥发分低于12%、硫分低于0.4%,且无烟煤储量有限,难以满足供应。我国低阶煤储量巨大,准东地区煤炭储量高达3 900亿t,将成为我国未来的重要能源,但低阶煤由于水分和氧含量高导致热值低,直接利用效率低,污染严重,经济价值远不如高阶煤,大规模开发利用必须先对其进行加工提质,对原煤进行预处理减少燃烧过程中的污染物。其中,最科学的方法就是通过热解提高低阶煤利用价值。通过中低温热解,去除煤中挥发分及污染源,从而达到煤炭清洁燃烧。本文论述了煤热解过程中挥发分脱除和硫的迁移,并对国内外热解技术进行总结,提出煤炭清洁利用方案。

1 煤中温热解原理及硫的赋存形态

1.1 煤热解原理

煤热解是将煤在惰性气氛下持续加热至较高温度时发生的一系列复杂的物理和化学变化过程,又称为热分解和干馏。这个过程会产生一系列中间产品,以气态形式释放出来,煤热解是所有煤热加工工艺过程的必经之路^[1]。

煤热解主要分为3个阶段^[2-3]:干燥脱气阶段、活泼热分解阶段、热缩聚阶段。第1阶段主要分布在300℃以下,煤外形基本无变化,主要发生脱水变化,除褐煤在200℃发生脱羧基反应外,其他煤种无变化;第2阶段主要分布在300~600℃,该阶段煤黏结成半焦,450℃前后焦油量最大,450~600℃气体释放量最多;第3阶段主要分布在600~1 000℃,是半焦变成焦炭的阶段,以热聚为主,主要析出气体为煤气,为使煤中可挥发分析出,并保证焦有较

好的燃烧特性用于民用燃烧,需要对干馏过程进行控制,保证干馏产品中含有一定挥发分。

1.2 煤中硫的赋存形态

我国煤炭主要有炼焦煤和非炼焦煤2大部分。炼焦煤包括气煤、肥煤、主焦煤、瘦煤;非炼焦煤包括无烟煤、贫煤、弱黏煤、不黏煤、长焰煤、褐煤、天然焦^[4]。煤中的硫主要以有机硫和无机硫形式存在,还有一小部分以硫单质形式存在。无机硫以黄铁矿、砷黄铁矿、磁黄铁矿、闪铁矿、白铁矿、方铅矿、黄铜矿、水绿矾形式存在,其中黄铁矿为主要的无机硫形态;有机硫以主要包括噻吩硫、砒、亚砒、脂肪硫、芳香硫^[5-7]。有机硫是含硫化合物经生物地质作用发生各种物理化学反应后逐步形成的。无机硫的形成主要是物理反应的结果,直接附着或与煤以包裹、夹杂或嵌布等形式相结合^[8]。热解脱硫主要是为了脱除黄铁矿硫和有机硫,其他矿物硫含量较少,硫酸盐中的硫属于不可燃硫^[9]。研究表明^[3,10],热解过程中,热解气带走的硫约占全硫的15%~40%,而残留在半焦中的硫很容易受到外界因素的影响。

2 煤热解过程的影响因素

2.1 气氛的影响

煤中无机硫主要是黄铁矿硫和硫酸盐硫,而热解气氛对无机硫的脱除具有关键作用。常见的热解气氛有3种:还原性气氛、氧化性气氛、惰性气氛。热解过程是一个极其复杂的物理化学反应过程,不同热解气氛对脱硫的影响效果不同。

惰性气氛下热解主要指样品与气氛不发生反应的热解,常见气氛有N₂、He、Ar等。徐龙等^[6]在N₂气氛下对兖州煤进行热解,发现煤中硫向气相转移的温度为470~560℃,600℃后主要向液相转移,而热解过程中有大量的形态硫向噻吩硫转移,影响中低温热解的高效脱硫。刘诗薇等^[11]在Ar气氛下研究发现,部分含硫气体在高温下再次以噻吩硫的形式被稳定在半焦中难以脱除。在一般惰性气氛下

脱硫温度要求很高,脱硫效果不理想,个别特殊惰性气氛,如 CO_2 气氛会促进脱硫。郭慧卿等^[12]在 CO_2 气氛下对平朔煤和义马煤进行硫逃逸研究,发现 CO_2 气氛下热解有利于煤中硫生成 H_2S 、 COS 和 SO_2 ,且逸出峰提前,在较高温度下还有利于有机硫的分解。

氧化性气氛下热解主要指在惰性气氛中添加微量氧气作为氧化气氛,少量氧气会促进煤中硫的脱除。刘粉荣等^[13]在 N_2 中添加 3% 的氧气,发现 600 $^{\circ}\text{C}$ 时脱硫率提高 1.8 倍。张成等^[14-15]发现,在微氧化性气氛下可提高黄铁矿硫的脱除,但有机硫脱除不明显。微氧会促进无机硫脱除,但有氧状态下也会发生微量的燃烧效果。郭慧卿等^[16]发现氧气浓度为 5.5% 时,与惰性气氛相比,焦产率降低不明显,当氧气浓度高于 5.5% 时,焦产率大幅下降。

还原性气氛下热解是在热解情况下通入 H_2 、 CO 等具有还原性质的气体,通过还原煤中硫来提高硫的脱除率。Zhang 等^[17]使氢气与高硫煤在高温下反应,发现氢气气氛下脱硫率达到 65%, H_2S 在 250 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 出现第 1 个释放峰,在 450 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 出现第 2 个释放峰。王素珍等^[18]、王利花等^[19]用硝酸和盐酸处理过的煤样分别在 H_2 、 CO 、 N_2 气氛下热解,发现程序升温到 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, H_2 最有利于硫的脱除,其次是 CO 。 H_2 气氛下硫的释放比例是 N_2 的 2 倍, H_2 可与煤或焦中的硫反应,从而达到脱硫效果。因此加氢热解可高效脱除有机硫和无机硫,但价格昂贵、成本高。如何寻找廉价的氢能源或研发代替品是煤加氢工艺发展的方向。

2.2 添加剂的影响

煤热解过程中可添加助脱硫的物质达到高效脱硫的目的。常丽萍等^[20]发现 FeCl_3 和 KCl 可改变热解过程中的硫分配,无论何种负载,钾均能使硫向气相转化,高浓度铁可使更多硫固定在焦中,而钾却降低了焦中硫含量。黄吉庆等^[21]研究发现 Fe^{3+} 可降低煤中黄铁矿含量,在模拟过程中,铬系添加剂提高了脱硫率,但氮气会抑制 Cr^{3+} 的脱硫作用,还原性气氛可以促进 Cr^{3+} 的脱硫。Wen 等^[22]使用 CaO 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 进行配煤炼焦试验,发现 CaO 和 Fe_2O_3 会降低焦炭的耐磨强度, Fe_2O_3 和 La_2O_3 有利于 CaO 向 CaS 转化。各地区煤中所含物质不同,需通过多添加剂配比,确定复合添加剂。

2.3 升温速率的影响

升温速率的改变对热解气释放曲线有影响,管志超等^[23]研究发现煤泥热解时升温速率越高,失重率越大,得出了提高升温速率可显著增加表观活化

能的结论。王辉等^[24]在研究水煤浆时也得出了一样的结论。李少华等^[25]用热分析法研究油页岩热解特性,发现随着升温速率提高,最大失重峰右移,升温速率越高,挥发分的析出范围越宽。常娜等^[26]发现煤热解产生焦油组分的最大值随升温速率的增加产生滞后现象。升温速率对煤热解过程中硫迁移转化的影响至关重要。

以上煤热解过程都是将煤破碎成不同粒径后进行细颗粒热解行为的影响研究,工业热解过程中粉煤和焦油相互黏接难以分离,且该热解过程中未考虑扩散对煤热解的影响。散煤成型热解过程中,将煤破碎到一定粒度,根据煤胶黏指数不同,配入黏结剂、固硫剂,成型得到较为均匀煤球后干馏,改变煤的表面结构及挥发分等特性。目前鲜见成型热解过程的影响因素及热解过程中硫的转化特性的研究。

3 国内外煤热解典型工艺及比较

3.1 国外典型热解工艺

18 世纪 60 年代,煤热解技术最初用于民用燃料,随着内燃机的出现,汽油需求量增加,人们开始通过热解技术从煤中提取液态燃料,促进了热解技术的飞速发展。石油大量开采后,一些以石油为主的国家开始淡化煤热解研究,随着世界经济的增长,石油供不应求,资源短缺,价格不断上升,为缓解这种状况,国内外对煤热解技术研究进入了一个全新的发展阶段。

所有热解工艺都是为达到一定目标产物和目标收率的前提下,通过改变热解气氛、时间、升温速率、最终温度、热载体类型和加热方式而形成一套具有特色的工艺流程。目前国外开发的煤中低温热解技术主要有俄罗斯的 ETCH 粉煤热解工艺,德国的 LR 工艺,美国的 Toscoal 工艺、LFC 工艺、COED 工艺,日本的快速热解,波兰的双沸腾床工艺等。

3.1.1 日本煤炭快速热解技术

为实现煤炭的清洁高效利用,日本开发了煤炭快速热解技术,并建立 7 t/d 和 10 t/d 的中试试验装置,具体工艺流程如图 1 所示。

煤炭快速热解技术带压运行,压力为 0.3 MPa,热解温度为 600 ~ 950 $^{\circ}\text{C}$,在几秒内快速热解,然后在旋分分离器中分离,对半焦和热解气处理即可得到较为纯净的产品。该技术的特点是热解速度快,可最大限度获得气态和液态产品,以生产的半焦产品作为供热热源,属于粉煤热解。

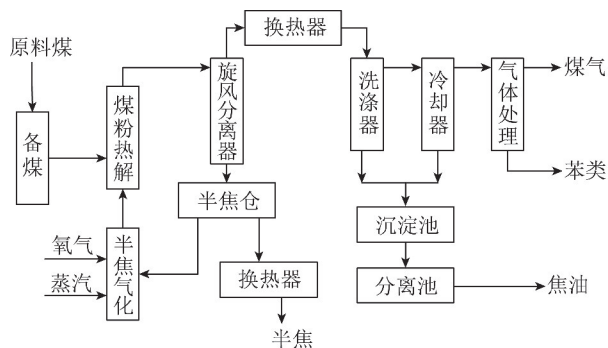


图 1 日本煤炭快速热解工艺流程

Fig. 1 Japanese coal rapid pyrolysis process flow

3.1.2 美国 Toscoal 固体载热体的热解工艺

由美国油页岩公司和 Rocky Flats 研究中心共同开发的 Toscoal 工艺以高温陶瓷球为固体载热体^[27-30],工艺流程如图 2 所示。

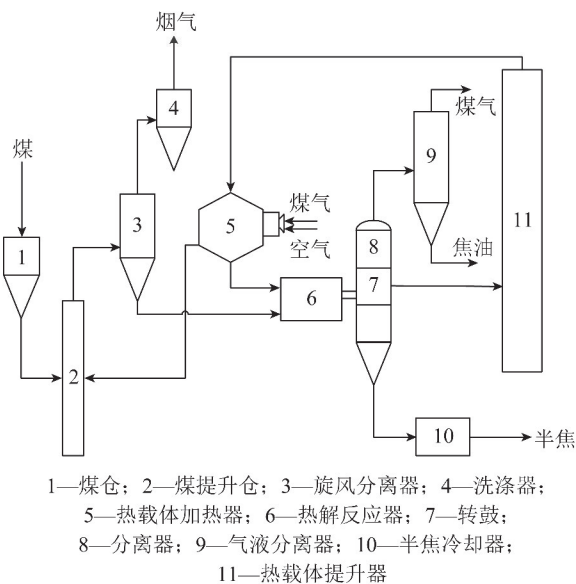


图 2 Toscoal 工艺流程

Fig. 2 Toscoal process flow

该工艺煤粉(<6 mm)进入提升管中,用热烟气预加热到 260~320℃后与高温陶瓷球混合,使温度保持在 427~510℃并进行热解。陶瓷球需多次加热到 600℃以上循环加热,存在高温环境磨损问题,高黏结指数煤热解过程中会与陶瓷球发生胶黏,因此,该工艺仅适用于弱黏和非黏结性的煤^[31]。

3.1.3 俄罗斯 ETC-175 粉煤热解工艺

ETC-175 粉煤热解工艺是由俄罗斯开发的固体热载体粉煤快速热解技术,已在加里丁建成了 4 t/h 中试设备,并进行了高灰分煤、高硫煤、褐煤以及煤泥试验。在克亚拉斯诺亚尔建成了 4 200 t/d 的工业化装置^[27,32]。原煤粉碎后用 500℃烟气干燥,进入预热器中将粉碎后的原料预热到 120℃,然

后与 800℃半焦热载体混合,600~650℃发生热解,产生的热解气经除尘后进行气液分离得到所需产品,作为热载体的半焦可循环使用。

3.2 国内典型热解工艺

3.2.1 无热载体蓄热式旋转床褐煤热解提质技术

无热载体蓄热式旋转床褐煤热解提质技术是神雾集团通过集成辐射管蓄热式燃烧技术、智能换向技术和旋转床技术等多项技术研发而成,其特点是燃料在辐射管内燃烧,通过辐射换热使物料加热,辐射管底部装有蓄热体,回收燃烧烟气热量用于助燃空气和燃料气的预热,烟气使排烟温度低于 150℃^[33],工艺流程如图 3 所示。

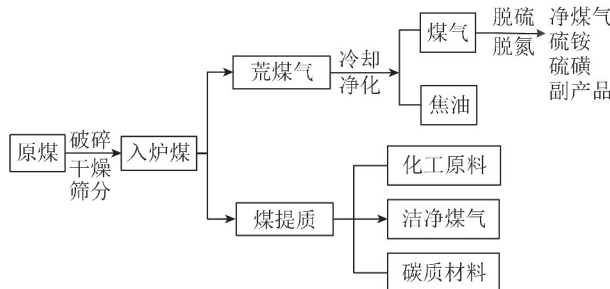


图 3 无热载体蓄热式旋转床褐煤热解提质工艺流程

Fig. 3 Pyrolysis and upgrading process flow of lignite in regenerative rotating bed by non-heat carrier

该工艺对原煤品质要求低,可适应大多数煤种;旋转床内的温度场可根据原料性质而改变;因采用辐射换热原理烟气和热解气直接引出,无需对热解气和燃料烟气进行隔离,解决了热解气的品质问题;低热值煤气作为燃料实现能源的充分利用,辐射燃烧器热效率达到 90% 以上;热解技术采用蓄热式节能技术,能源转换可达 85% 以上;目前的单炉处理可达到 100 万 t/a,解决了传统行业的技术难题。

3.2.2 抚顺式炉干馏工艺

该工艺又称半循环内燃干馏工艺^[34],抚顺式炉干馏工艺流程如图 4 所示。

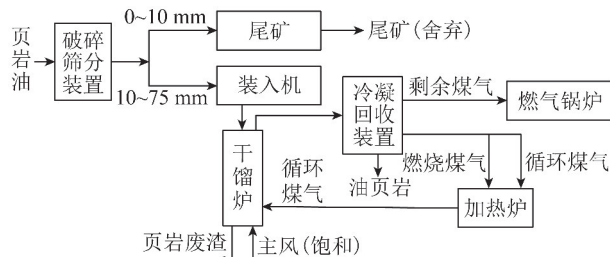


图 4 抚顺式炉干馏工艺流程

Fig. 4 Fushun furnace retorting process flow

该工艺主要用于煤和页岩油热解工艺,炉型结构简单,设备耐用,维修和管理方便,能利用固定碳,加工低品位时热量可充分利用,可处理贫矿,投资

小,见效快,适合小型工厂。但该炉单炉处理量小,焦油回收率较低,污染严重。

为了提高产量,降级能耗,减少污染,后将抚顺式炉干馏工艺提升为干馏炉的全循环工艺,工艺流程如图 5 所示^[35]。

该工艺将干馏炉下半部改为半焦冷却段,炉底不进空气、水蒸气,改为进入冷循环干馏气,吸收半焦显热,不再利用其固定碳的燃烧潜热,避免空气进

入,从而提高干馏炉的油收率,形成干馏炉的全循环工艺。

3.2.3 固体热载体多联产 DG 工艺

大连理工大学开发的褐煤固体热载体多联产工艺^[36](简称 DG 工艺)已在工程试验上取得巨大成功。工艺流程由备煤、煤干燥、煤干馏、流化提升加热粉焦、煤焦混合、流化燃烧和煤气冷却、输送和净化组成,具体如图 6 所示。

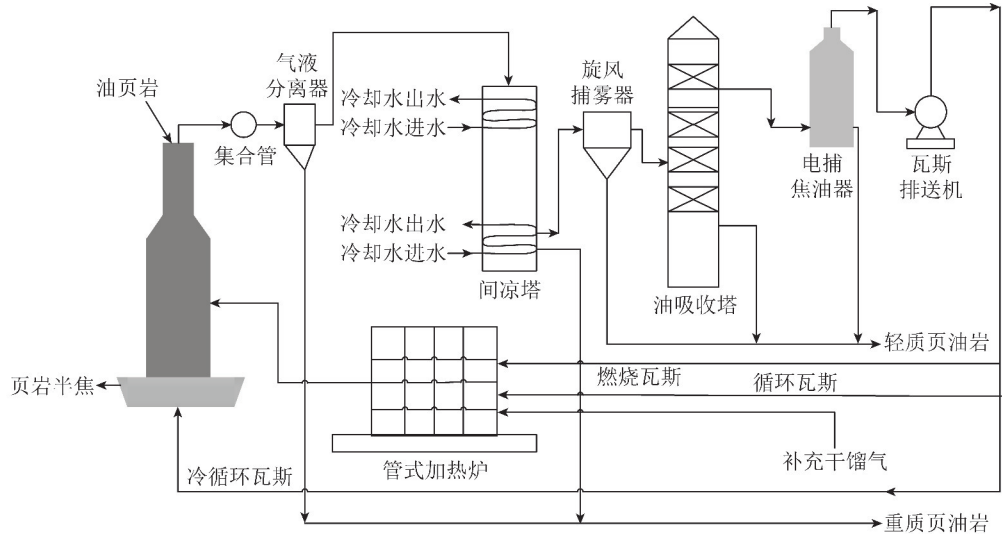


图 5 抚顺干馏炉全循环工艺

Fig. 5 Fushun dry distillation furnace full cycle process flow

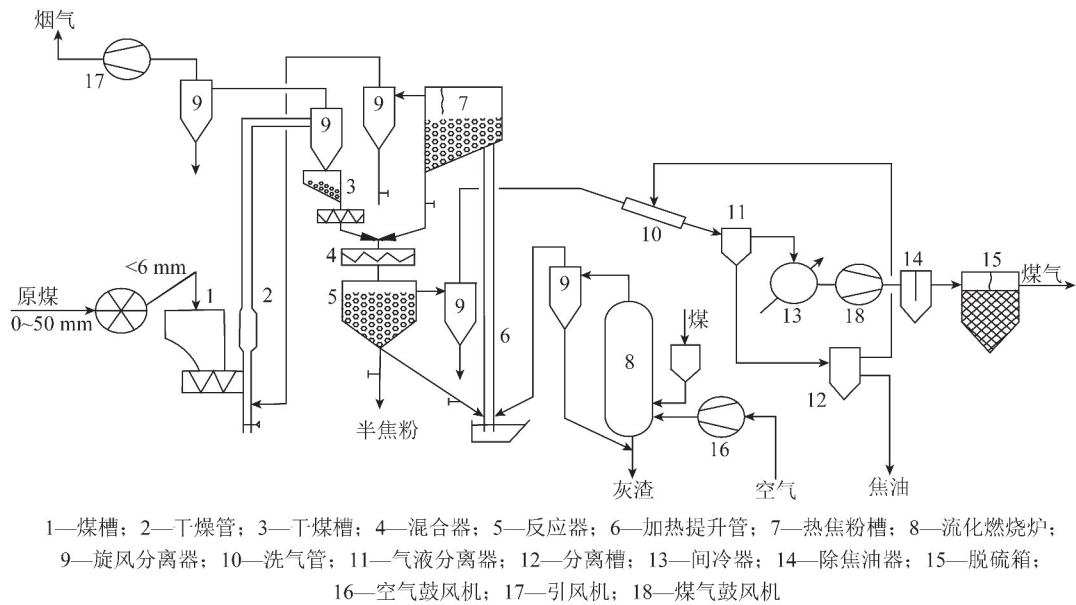


图 6 褐煤固体热载体多联产工艺流程

Fig. 6 Lignite solid heat carrier polygeneration process flow

原煤粉碎到 6 mm 送入原料煤槽干燥后与 800 ℃ 热粉焦混合。混合后进入反应器完成煤的快速热解,得到热解后的气态产物。煤或焦粉燃烧生成含氧烟气,从而加热半焦,使之作为可循环利用的热载体。热烟气进入干燥提升管干燥原料煤,使原料煤

水分小于 5%,烟气温度降至 200 ℃ 左右^[37]。

该工艺特点是:提高了固体产物半焦的发热量,便于水煤浆气化;生产出的焦油黏度和凝固点较低,有利于进一步加工;气体产物的高热值适合加工合成气;原料利用率高^[38]。

3.2.4 多段回转炉 MRF 工艺

煤炭科学研究总院研发的多段回转炉 (MRF) 中低温气化工艺如图 7 所示。

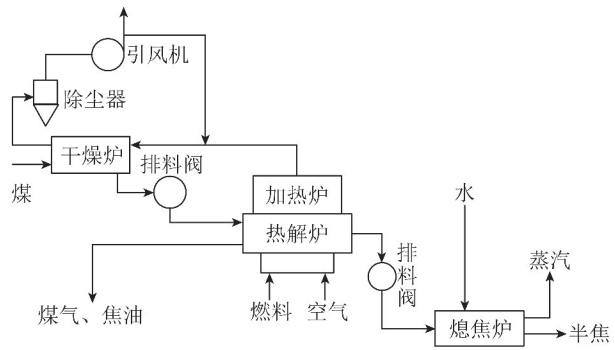


图 7 MRF 工艺流程

Fig. 7 MRF process flow

该工艺由 3 台卧式回转炉构成。原煤在干燥炉中干燥后,通过排料阀进入热解炉热解。热解炉由加热炉间接加热,加热炉排出的烟气热量可干燥原料煤,实现能源的二次利用。热解后的半焦经熄焦炉降温得到半焦产品。热解气和焦油有专门的导管导出。该工艺优点是产物容易分离,可得到高纯度的焦油和半焦,且由于入炉前脱除了大量水分,避免建立耗资较大的污水处理厂。缺点是热效率低,无法有效处理粉尘^[39]。

3.2.5 流化床热解联产发电工艺

为提高煤的综合利用效率,浙江大学基于分级转化思路开发出以发电为主多联产技术。图 8、9 分别为工艺流程和 75 t/h 循环流化床多联产装置。

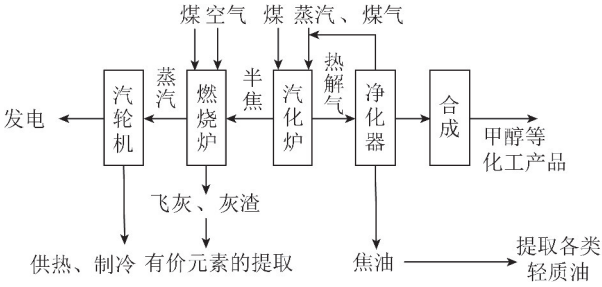


图 8 流化床热解联产工艺流程

Fig. 8 Fluidized bed pyrolysis co-production process flow

该技术主要特点是:将燃烧炉和干馏炉紧密结合,在一套系统中实现了联合生产,提高了煤的有效利用;对煤种适应性很强,对粒度要求不大,有效避免了单一生产对煤种和粒度的严格控制,提高了生产效率;对煤先干馏,使半焦中硫、氮含量降低,系统中采用循环流化床燃烧技术,实现污染物超低排放;灰渣经低温燃烧化学活性高可提取有价元素,实现废弃资源回收利用和污染物零排放^[40-43]。

3.3 煤热解工艺及参数比较

国内外热解工艺对比见表 1^[44-47]。

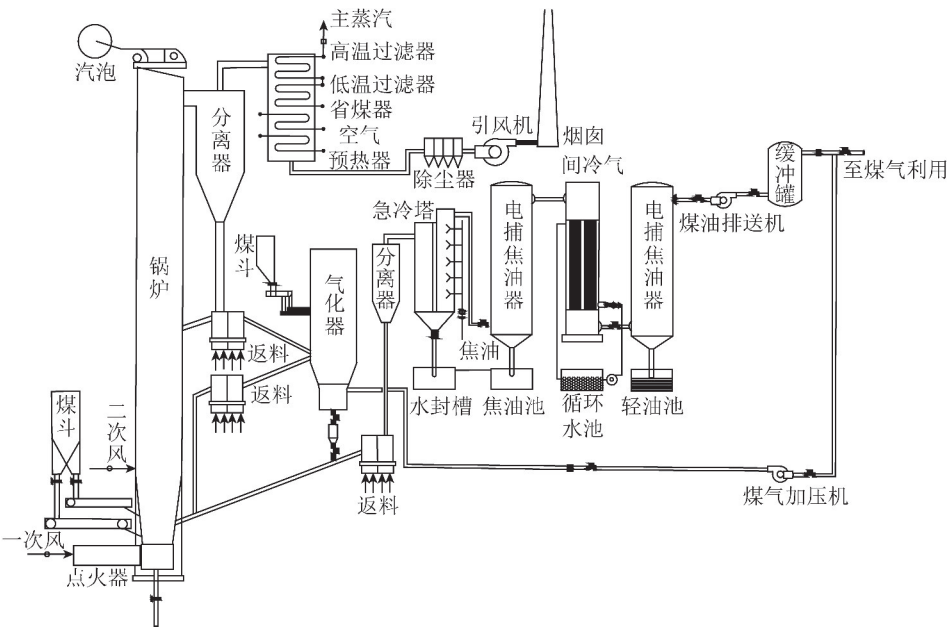


图 9 75 t/h 循环流化床多联产装置

Fig. 9 75 t/h circulating fluidized bed polygeneration unit

由表 1 可知,各工艺都以粉煤和粒煤为原料,粒度越小,热解时间越短,效率越高,但易造成粉尘沉积和堵塞,无法高效分离。块煤可提高焦与油的分离效率,但由于机械化开采块煤量较少,加上煤本征

特性影响,一些非胶黏性煤在热解过程中还会粉化,致使效率不高。以半焦为热载体,系统热效率降低,半焦利用价值低,并产生大量焦渣。煤胶质层指数对粉煤热解有重要影响,指数较高易在炉壁上结焦,

影响热解效率,因此粉煤热解一般用胶质层指数较低的煤种。热解后的半焦粉末颗粒细小,若用于民用燃烧,运输过程中容易扬尘,燃烧产生的灰渣难以集中处理,造成粉尘污染,不符合洁净民用煤的要

求,所以若要对其民用,还需要配煤成型。成型后的型煤与块煤结构有本质区别,可提高油、气产率,又因型煤强度较好,可与焦油进行高效分离,其产品可根据工艺控制挥发分供民用。

表 1 不同国内外热解工艺部分参数对比
Table 1 Comparison of some parameters of different pyrolysis processes at home and abroad

工艺	热解形式	热解温度/℃	原料粒度/mm	工业化装置	存在问题
大连理工大学 DG 工艺	高温半焦为固体热载体	550 ~ 600	<6	陕西神木长焰煤 60 万 t/a	固-固混合不均匀,耗时较长,排渣受温度影响较大,热解粉尘带出量大
美国 Toscoal 热解工艺	高温陶瓷球为固体热载体	500	12.7	6.6 万 t/a	系统热效率低,设备复杂,维修量大,适用于胶质层指数低的煤种
俄罗斯 ETCH 粉煤热解工艺	高温半焦为固体热载体	600 ~ 650	<6	4 200 t/d	半焦混有焦渣,利用价值低
MRF 工艺	外热式	550 ~ 750	6 ~ 30	干燥处理量 2 万 t/a 工业示范装置	热效率低,粉尘易沉积和堵塞
日本快速热解工艺	高温气体为热载体	600 ~ 950	0.074	100 t/d(中试)	原料粒度要求高,高效分离困难,能耗高,工艺复杂
抚顺式炉干馏工艺	气体为热载体	500 ~ 540	10 ~ 75	100 ~ 200 t/d	单炉处理量小,干馏气热值低,产油能耗大
蓄热式无热载体热解工艺	辐射换热	550 ~ 650	10 ~ 100	100 万 t/a	床料与热介质换热效率低,热解时间长,系统庞大,造价高
流化床热解联产工艺	高温物料(循环灰)作为热载体	750	<8	江苏 75 t/h	原料与高温物料难以均匀混合

3.4 煤成型热解联产无烟碳化型煤工艺

针对粉煤热解工艺中存在油、焦分离和干馏产品半焦民用过程中热强度低的问题,山西大学和山西领君重工对该技术进行了实验室和工业化研究,确定了成套工艺及关键设备。

型煤热解原理是将烟煤、贫瘦煤、褐煤、煤泥、中煤等粉煤配比的黏结煤冷压成型,在炉中通过中温干馏将煤中污染成分提取,分离制成高附加值的煤气和煤焦油,然后制成热解型(4 ~ 6 cm 圆球)。其无烟碳化型煤生产系统工艺如图 10 所示。

该技术生产的型煤整体利用率高,煤炭使用过程中产生的污染物提取制成高附加值的副产品——煤焦油和煤气,有效控制粉尘污染,提升了煤炭的品质和价值。以低阶煤为原料生产的无烟碳化型煤具有强度好,防水,燃烧中不暴球,热质高,热稳定性好,可大批量规模化生产,生产成本低等优点,现已在山西领君重工建了一套年产 10 万 t 的生产线,生产的无烟型碳各项性能指标见表 2。

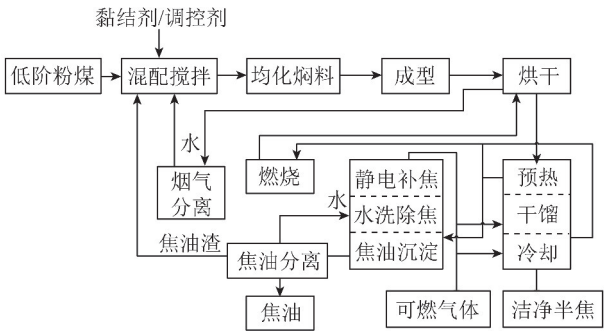


图 10 无烟碳化型煤生产系统工艺
Fig. 10 Smokeless carbonized coal production system process

表 2 无烟碳化型煤各项性能指标
Table 2 Performance indicators of smokeless carbonized briquette

$A_d/\%$	$V_d/\%$	干燥基可 燃硫/%	$Q_{gr,d}/$ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	抗压强度/ ($\text{N} \cdot \text{个}^{-1}$)	浸水强度/ ($\text{N} \cdot \text{个}^{-1}$)
14.15	9.46	0.37	30.97	610	276

由表 2 可知,山西领君重工生产的无烟型碳各项指标均合格,挥发分和发热量都高于无烟煤。用于民用燃烧完全符合国家标准,强度较高不会在运输和燃烧过程中发生结构崩塌和块状粉化。大量推广无烟型碳化型煤可改变经济落后偏远地区的能源结构,避免煤改气煤改电供给不足,费用高昂的难题,

解决块煤燃烧废气污染严重的问题。

根据以上工艺特点提出了一种洁净煤清洁燃烧多联产工艺系统,如图 11 所示。该工艺可有效利用电厂预热作为热源,并将干馏型煤生产的干馏气用于陶粒烧结的气源,实现了固废综合利用和洁净燃烧,得到洁净型煤产品。

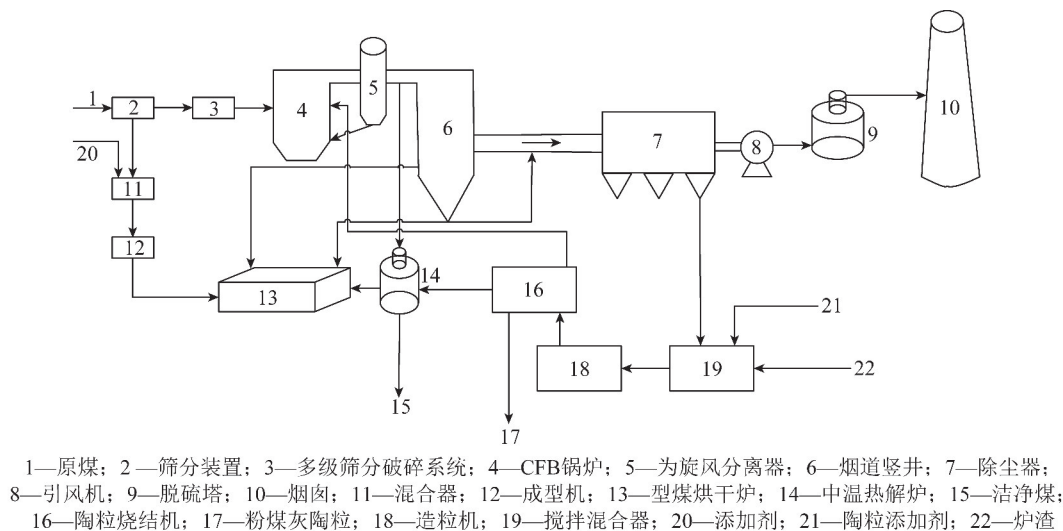


图 11 洁净煤清洁燃烧多联产工艺系统

Fig. 11 Clean coal clean combustion multi-production process system

4 结语及展望

1) 煤热解过程都是对煤细颗粒进行试验,工业热解过程中粉煤和焦油相互黏接难以分离,且热解过程中未考虑扩散对煤热解的影响。目前鲜见煤热解制备洁净型煤成型热解过程的影响因素及热解过程中硫的转化特性。

2) 热解工艺以粉煤和粒煤为原料,易造成粉尘沉积和堵塞,无法高效分离。以半焦为热载体会降低半焦利用率,产生大量焦粉,焦粉民用燃烧需成型,所以提出配煤成型热解的思路。

3) 针对粉煤热解工艺中油、焦分离和干馏产品半焦民用过程中热强度低等问题,开发了成型—热解—炭化成套工艺,制得的无烟型碳化型煤能够达到国民用燃料标准。基于以上工艺提出了洁净煤清洁燃烧多联产工艺系统,将循环流化床发电、洁净煤生产和粉煤灰陶粒制作有机结合,既有效利用了热量,解决了粉煤灰固废问题,制得陶粒产品,又使煤分级利用,得到民用洁净型煤产品。该工艺也充分体现了构建清洁、高效、低碳、安全、可持续的现代煤炭清洁利用观念,真正实现煤炭的绿色开采、清洁高效利用,促进煤炭产业的可持续发展。

参考文献 (References):

- [1] 王宝凤. 煤热处理过程中硫及砷、汞、铅的迁移行为[M]. 北京:中国原子能出版社,2014.
- [2] 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.
- [3] 雷佳莉,严东. 煤热解过程中硫的析出规律研究进展[J]. 煤炭与化工,2012,35(2):10-12.
LEI Jiali, YAN Dong. Research development of sulfur release from coal in pyrolysis process[J]. Coal and Chemical Industry, 2012, 35(2):10-12.
- [4] 徐丽,文干湘. 江西省煤炭质量总体状况调查[J]. 江西煤炭科技,2003(4):6-7.
- [5] BLOCK S S, SHARP J B, DARLAGE L J. Effectiveness of gases in desulfurization of coal[J]. Fuel, 1975, 54(2):113-120.
- [6] 徐龙,杨建丽,李允梅,等. 兖州煤热解预脱硫行为(I):热解过程中硫的迁移[J]. 化工学报,2003,54(10):1430-1435.
XU Long, YANG Jianli, LI Yunmei, et al. Desulfurization behavior of yanzhou coal through pyrolysis (I): Sulfur transfer during pyrolysis[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2003, 54(10):1430-1435.
- [7] MIURA K, MAE K, SHIMADA M, et al. Analysis of formation rates of sulfur-containing gases during the pyrolysis of various coals[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3):92.
- [8] GRAZYNA Gryglewicz. Sulfur transformations during pyrolysis of a high sulfur Polish coking coal[J]. Fuel, 1995, 74(3):356-361.
- [9] GRAZYNA Gryglewicz. Effectiveness of high temperature pyrolysis

- in sulfur removal from coal[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 46(3):217-226.
- [10] 吴宽鸿,陈亚飞,于海兵. 我国炼焦煤与无烟煤的资源 and 生产能力[J]. 中国冶金, 2005, 15(7):22-25, 28.
WU Kuanhong, CHEN Yafei, YU Haibing. Resources and production of coking coal and anthracite in China[J]. China Metallurgy, 2005, 15(7):22-25, 28.
- [11] 刘诗薇,邹冲,赵俊学,等. 不同焦煤中硫的赋存形态及热解气体逸出分析[J]. 煤炭转化, 2018, 41(2):24-30.
LIU Shiwei, ZOU Chong, ZHAO Junxue, et al. Speciation of sulfur and regularity of pyrolysis gas evolution in different coking coals[J]. Coal Conversion, 2018, 41(2):24-30.
- [12] 郭慧卿,付琦,王鑫龙,等. CO₂ 气氛对煤热解过程中硫逸出的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(5):523-528.
GUO Huiqing, FU Qi, WANG Xinlong, et al. Effect of CO₂ atmosphere on sulfur release during coal pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2017, 45(5):523-528.
- [13] 刘粉荣,李文,李保庆,等. 氧化性气氛下流化床中煤的热解脱硫及硫的分布[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4):404-407.
LIU Fenrong, LI Wen, LI Baoqing, et al. Sulfur removal and its distribution during coal pyrolysis in fluidized bed reactor under oxidative atmospheres[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4):404-407.
- [14] 张成,曹娜,邱建荣,等. 煤燃烧前温和热解汞和硫的释放特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(20):35-40.
ZHANG Cheng, CAO Na, QIU Jianrong, et al. Study on mercury and sulfur releasing characteristics during mild thermal upgrading before coal combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(20):35-40.
- [15] 张成,李婷婷,夏季,等. 高硫煤不同气氛温和热解过程中含硫组分释放规律的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(14):24-31.
ZHANG Cheng, LI Tingting, XIA Ji, et al. Experimental research on the releasing characteristics of sulfur-containing gases in high-sulfur coal under different atmospheres during mild thermal upgrading[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(14):24-31.
- [16] 郭慧卿,赵丽红,马青兰,等. 霍州煤氧化性气氛下热解预脱硫及硫的变迁[J]. 煤炭转化, 2007, 30(2):10-13.
GUO Huiqing, ZHAO Lihong, MA Qinglan, et al. Sulfur removal and transformation of huozhou coal during pyrolysis under oxidative atmosphere[J]. Coal Conversion, 2007, 30(2):10-13.
- [17] ZHANG G, DU Y, ZHANG Y, et al. Desulfurization reaction model and experimental analysis of high sulfur coal under hydrogen atmosphere[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(2):487-493.
- [18] 王素珍,王利花,赵炜. 还原性气氛下煤中硫热解迁移规律(II)氢气气氛与煤半焦中有机硫反应的动力学研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(2):5-9.
WANG Suzhen, WANG Lihua, ZHAO Wei. Migration of sulfur in coal under the reductive pyrolysis part(II): The kinetics study on the reaction of hydrogen and organic sulfur in coal char[J]. Coal Conversion, 2009, 32(2):5-9.
- [19] 王利花,王素珍,赵炜. 还原性气氛下煤中硫热解迁移规律(I) H₂ 和 N₂ 气氛下煤中硫热解释出规律的比较[J]. 煤炭转化, 2009, 32(1):10-13.
WANG Lihua, WANG Suzhen, ZHAO Wei. Migration of sulfur in coal under the reductive pyrolysis part(I): Comparison of experimental results under H₂ and N₂ atmosphere[J]. Coal Conversion, 2009, 32(1):10-13.
- [20] 常丽萍,秦政,王美君,等. FeCl₃ 的负载对褐煤热解提质中有机硫迁移转化的影响[J]. 太原理工大学学报, 2012, 43(4):406-410.
CHANG Liping, QIN Zheng, WANG Meijun, et al. Effects of FeCl₃ addition on transformation of organic sulfur during the pyrolysis upgrading of Ximeng brown coal[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2012, 43(4):406-410.
- [21] 黄吉庆,白宗庆,白进,等. 过渡金属添加剂对煤热解脱硫的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(6):641-647.
HUANG Jiqing, BAI Zongqing, BAI Jin, et al. Effects of transition metal additives on desulfurization of coal in pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2012, 40(6):641-647.
- [22] WEN L, WANG K, ZHANG S, et al. Effect of additives on coke metallurgical property and sulfide phase[C]//International Conference on Remote Sensing. [S. I.]:IEEE, 2011.
- [23] 管志超,胡艳军,钟英杰. 不同升温速率下城市污水污泥热解特性及动力学研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(3):35-39.
GUAN Zhichao, HU Yanjun, ZHONG Yingjie. Pyrolysis characteristics of municipal wastewater sewage sludge under different heating rate[J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34(3):35-39.
- [24] 王辉,姜秀民,刘建国,等. 不同升温速率下水煤浆的热解特性分析[J]. 动力工程学报, 2007, 27(2):263-266.
WANG Hui, JIANG Xiumin, LIU Jianguo, et al. Analysis of pyrolytic properties of coal-water slurry under various heating rates[J]. Journal of Power Engineering, 2007, 27(2):263-266.
- [25] 李少华,柏静儒,孙佰仲,等. 升温速率对油页岩热解特性的影响[J]. 化学工程, 2007, 35(1):64-67.
LI Shaohua, BAI Jingru, SUN Baizhong, et al. Effect of heating rate on the pyrolysis characteristics of oil shales[J]. Chemical Engineering, 2007, 35(1):64-67.
- [26] 常娜,甘艳萍,陈延信. 升温速率及热解温度对煤热解过程的影响[J]. 煤炭转化, 2012, 35(3):1-5.
CHANG Na, GAN Yanping, CHEN Yanxin. Study on the effects of heating rate and temperature to coal pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2012, 35(3):1-5.
- [27] 李文英,邓靖,喻长连. 褐煤固体热载体热解提质工艺进展[J]. 煤化工, 2012, 40(1):1-5.
LI Wenying, DENG Jing, YU Changlian. Development of lignite pyrolysis with solid heat carrier[J]. Coal Chemical Industry, 2012, 40(1):1-5.
- [28] 戴和武,谢可玉. 褐煤利用技术[M]. 北京:煤炭工业出版社, 1999.
- [29] CARLSON F B, HARDUMIAN L H, ATWOOD M T. Coal gasification: The TOSCOAL process for low temperature coal pyrolysis[J]. Chemical Engineering Progress, 1973, 69:50.

- [30] CORTEX D H, LADELFA C J. Production of synthetic crude oil from coal using the TOSCOAL pyrolysis process[C]//16th Inter-society Energy Conversion Engineering Conference. United States: [s. n.], 1981.
- [31] 梁鹏, 巩志坚, 田原宇, 等. 固体热载体煤热解工艺的开发与进展[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2007, 26(3): 32-36.
LIANG Peng, GONG Zhijian, TIAN Yuanyu, et al. Development and progress about coal pyrolysis with solid heat carrier[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2007, 26(3): 32-36.
- [32] 关珪, 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, 39(6): 1-4.
GUAN Jun, HE Demin, ZHANG Qiumin. Feasibility analysis of poly-generation processes based on MCSG coal gasification coupling low-temperature carbonization of coal[J]. Coal Chemical Industry, 2011, 39(6): 1-4.
- [33] 王其成, 吴道洪. 无热载体蓄热式旋转床褐煤热解提质技术[J]. 煤炭加工与综合利用, 2014(6): 55-57.
- [34] 霍威. 抚顺式和桦甸式油页岩干馏工艺的比较[J]. 图书情报导刊, 2012, 22(10): 122-124.
HUO Wei. The comparison of oil shale's dry distillation processes with fushun type distiller and huadian type distiller[J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2012, 22(10): 122-124.
- [35] 肇永辉. 抚顺油页岩干馏炉全循环工艺开发研究[J]. 中国高新技术企业, 2012(9): 28-30.
- [36] 郭树才, 刘恒韞. 褐煤固体热载体干馏新技术工业性试验[J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(1): 46-50.
GUO Shucai, LIU Hengyun. Experiment in pilot plant of new technology for lignite retorting using solid heat carrier[J]. Journal of Dalian University of Technology, 1995, 35(1): 46-50.
- [37] 郭树才. 褐煤新法干馏[J]. 煤化工, 2000(3): 6-8.
GUO Shucai. Lignite retorting using solid heat carrier[J]. Coal Chemical Industry, 2000(3): 6-8.
- [38] 刘彦强. 褐煤低温干馏原理及工艺分析[J]. 河南科技, 2015(12): 63-64.
LIU Yanqiang. Analysis on lignite low-temperature dry distillation principle and technology[J]. Journal of Henan Science & Technology, 2015(12): 63-64.
- [39] 曾凡虎, 陈钢, 李泽海, 等. 我国低阶煤热解提质技术进展[J]. 化肥设计, 2013, 51(2): 1-7.
ZENG Fanhu, CHEN Gang, LI Zehai, et al. Technical progress for pyrolysis upgrade of low rank coal in China[J]. Chemical Fertilizer Design, 2013, 51(2): 1-7.
- [40] 方梦祥, 曾伟强, 岑建孟, 等. 循环流化床煤分级转化多联产技术的开发及应用[J]. 广东电力, 2011, 24(9): 1-7.
FANG Mengxiang, ZENG Weiqiang, CEN Jianmeng, et al. Development and application of CFB-based polygeneration technique of coal grading conversion[J]. Guangdong Electric Power, 2011, 24(9): 1-7.
- [41] 方梦祥, 骆仲决. 循环流化床热、电、气三联产装置的开发和应用前景分析[J]. 动力工程学报, 1997(4): 21-27.
FANG Mengxiang, LUO Zhongyuan. Development of circulating fluidized bed gas steam electricity tri generation system and its application prospect analyses[J]. Power Engineering, 1997(4): 21-27.
- [42] FANG M, LUO Z, LI X, et al. A multi-product cogeneration system using combined coal gasification and combustion[J]. Energy, 2014, 23(3): 203-212.
- [43] 余德麒, 施正伦, 肖文丁, 等. 石煤灰渣二次焙烧稀酸浸出提钒工艺条件[J]. 过程工程学报, 2010, 10(4): 673-678.
YU Deqi, SHI Zhenglun, XIAO Wending, et al. Influential factors of vanadium extraction by reburning and dilute sulfuric acid leaching of ash of stone coal[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(4): 673-678.
- [44] 曾帅, 周怀荣, 钱宇. 煤热解制油和油页岩制油技术评述与比较分析[J]. 化工学报, 2017, 68(10): 3658-3668.
ZENG Shuai, ZHOU Huairong, QIAN Yu, et al. Review and techno-economic analysis of coal pyrolysis to liquid and oil shale to liquid processes[J]. CIESC Journal, 2017, 68(10): 3658-3668.
- [45] 张庆军, 张长安, 刘继华, 等. 块煤干馏技术研究进展与发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(10): 179-187.
ZHANG Qingjun, ZHANG Changan, LIU Jihua, et al. Research progress and developing trend of lump coal dry distillation technology[J]. Coal Science & Technology, 2016, 44(10): 179-187.
- [46] 兰玉顺, 陈文文. 煤热解技术研究与开发进展[J]. 煤化工, 2017, 45(2): 66-70.
LAN Yushun, CHEN Wenwen. Research and development progress of coal pyrolysis technology[J]. Coal Chemical Industry, 2017, 45(2): 66-70.
- [47] 王向辉, 门卓武, 许明, 等. 低阶煤粉煤热解提质技术研究现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 36-41.
WANG Xianghui, MEN Zhuowu, XU Ming, et al. Research status and development proposals on pyrolysis techniques of low rank pulverized coal[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 36-41.