

褐煤利用技术现状

杜敬文,殷甲楠,樊丽华,梁英华
(河北联合大学 化学工程学院,河北 唐山 063009)

摘要:煤炭是我国最重要的化石能源,其中褐煤资源在我国分布广泛,储量较多。基于我国的能源结构特点和褐煤的煤质特性,论述了褐煤在发展煤制天然气、煤制油、煤热电联产等现代煤化工项目的优势与利用技术,褐煤抽提技术的应用与发展,其中着重介绍了无灰煤技术,其产品具有无灰无水、高发热量等优良性能。还有以褐煤为原料制备新型材料方面的应用,包括褐煤制备吸附剂以及粉煤灰的有效利用,最后提出了我国褐煤现代煤化工以及褐煤高附加值利用应向低能耗、清洁化方向发展。

关键词:现代煤化工;褐煤;干燥提质;抽提技术;新型材料

中图分类号:TD849;TQ53

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)01-0073-04

Status of lignite utilization technologies

DU Jingwen, YIN Jia'nan, FAN Lihua, LIANG Yinghua

(School of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: Coal is the most important fossil energy in China. As one of the large scale reserves minerals, lignite is widespread. Based on the energy structure characteristics and the properties of lignite, the advantages and relevant utilization technologies in modern coal chemical industry was described, including coal gasification, coal liquefaction, co-generation of heat and power, meanwhile, the application and development of lignite extraction technology was introduced. The paper focused on the ash-free coal preparation technology, the products had the following excellent properties of ash-free, water-free and high calorific value. The lignite also could be used to prepare new materials, including adsorbent preparation and fly ash modification. At last, the paper pointed out that low-energy-consumption and clean production was the development prospect of modern coal chemical industry and lignite high-value utilization.

Key words: modern coal chemical industry; lignite; drying and upgrading; extraction technology; new material

0 引言

褐煤是煤化程度最低的煤种,是泥炭沉积后经脱水、压实转变为有机生物岩的初期产物,因外表成褐色或暗褐色而得名^[1]。我国褐煤占国家煤炭资源总储量的 16%,约有 1303 多亿 t,主要分布在华北地区,大概占全国褐煤储量的 75% 以上,其中以内蒙古东部靠近东北三省地区储存量最多,多为中生代侏罗纪的年老褐煤;以云南为主的西南地区是我国仅次于华北地区的第二

大褐煤基地,其储量约占到全国褐煤储量的 12.5%,几乎全部是第三纪年轻褐煤;我国其他地区的褐煤资源数量则很少,东北、西北、中南和华东各区褐煤资源储量均不到全国褐煤资源总量的 3%。鉴于我国“缺油、少气、富煤”,开发褐煤综合利用新技术,是我国走可持续发展道路的必然选择。

1 褐煤干燥提质

我国褐煤水分较高,平均全水分在 30% 左

收稿日期:2014-07-14;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.017

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(E2012209049);河北省教育厅重点资助项目(ZD2014016)

作者简介:杜敬文(1990—),男,河北张家口人,硕士研究生,主要研究方向煤化工。E-mail:dujingwen617@163.com。通讯作者:樊丽华,教授,博士,硕士生导师,主要研究方向煤化工。E-mail:lihuaufan71@126.com

引用格式:杜敬文,殷甲楠,樊丽华,等.褐煤利用技术现状[J].洁净煤技术,2015,21(1):73-76.

DU Jingwen, YIN Jia'nan, FAN Lihua, et al. Status of lignite utilization technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 73-76.

右,且易风化易自燃,不利于长距离运输和长时间贮存,因此开发褐煤提质技术是褐煤高效发电、发展褐煤煤化工的必要前提。

国际上一般对褐煤采用热力和机械力联合提质,即通过热力改变褐煤物理和化学结构,通过机械力破坏褐煤凝胶结构和孔隙系统,从而使褐煤脱除水分,收缩致密。代表工艺有日本 UBC 工艺、澳大利亚“冷干”工艺、德国 MTE 工艺以及我国的 HPU^[2] 工艺,其中 HPU 由神华集团和中国矿业大学联合开发,褐煤通过热压成型,可以使水分由 33% 降到 8%。

2 褐煤在现代煤化工中的应用

现代煤化工技术是指采用先进的洁净煤技术,对煤炭进行深加工和综合利用的过程,旨在高效、低污、经济地利用煤炭资源,煤气化技术是现代煤化工的核心技术。

2.1 褐煤气化技术及发展

煤气化技术按炉型分为固定床气化、流化床气化、气流床气化^[3-4]。固定床气化炉出口粗煤气组成中含有较高的甲烷,适于褐煤制天然气,代表工艺有 BGL 和 Lurgi;流化床适于处理高活性褐煤,代表工艺有 Winker、灰熔聚;气流床气分为水煤浆和干粉 2 种进料形式,由于褐煤水分高,表面积大,吸水能力强,难以制得高浓度的煤浆,所以褐煤气化一般采用干粉形态进料,主要工艺包括 Shell、GSP 和我国的 HT-L。大唐多伦化工有限公司采用 Shell 粉煤气化技术,于 2010 年成功开车 46 万 t 褐煤制烯烃项目,宁煤神华公司利用 GSP 气化技术,甲醇产量可达 5000 t/d。

H₂ 是未来主要的清洁能源,而蒸汽气化相比其他气化剂气化,H₂ 产率比较高,但蒸汽气化过程缓慢,温度很高,共气化技术具有反应条件相对温和,气化效率高,污染小等优点,具有良好前景,Ganesh 等^[5]开发的蒸汽-CO₂联合气化技术,可以大幅降低气化能耗、提高速率;Mirela Muresan 等^[6]将麦秸配比褐煤进行气化,其产生的 CO₂ 大大降低;Woei 等^[7]以褐煤和松木屑进行共气化,随着木质配备逐渐增多,H₂ 产量随着增高。碱金属催化剂可在相对低的温度下提高气化效率,但在气化过程中会出现大量催化剂分解失活的问题,通过对比氧化铝和钙钛矿氧化物^[8-9] 2 种载体,发现以钙钛矿氧化物作载体进行蒸汽气

化,具有良好的催化性能并且催化剂损失小,对降低操作条件,提高催化剂寿命具有重要意义。

2.2 褐煤制天然气

2013 年我国年产天然气 1210 亿 m³, 相较于 2012 年消耗量增长 12.9%, 发展褐煤制天然气是缓解天然气供应紧张,改善大气污染的重要举措。

美国于 20 世纪 90 年代开始工业运行褐煤制天然气项目,大平原厂采用 Lurgi 工艺,气化北达可达褐煤,产生的天然气并入贯穿美国东西的天然气管网^[10]。近几年我国煤制天然气项目发展火热,至 2013 年 10 月,国家已核准 10 项煤制天然气项目,总产能 935 亿 m³, 但其中多为引进国外的 BGL、Lurgi 等技术,不仅成本很高,而且会出现气化炉对煤质不适应的情况,如大唐克旗褐煤制天然气项目于 2014 年因炉壁腐蚀而停产。我国发展褐煤制天然气应该统筹水、电、煤质、炉型等综合因素,同时要在国外气化技术基础上,立足国内,积极开发新的气化相关技术。

2.3 褐煤制油

我国是世界第二石油消费大国,石油产品的紧张供应已影响我国经济安全,而且国家庞大的工业和农业基础是以现代化的物流运输为支撑的,是靠油品特别是柴油实现的,所以发展煤制油技术符合国家经济、能源战略。

1) 甲醇制汽油 (MTG)。MTG 工艺是指以甲醇为原料,通过特定的催化剂转化为 C₁₁ 以下的烃类油,代表工艺有 Mobil 法,和以 Mobil 为基础的 URBK-Mobil 法、Lurqi-Mobil 法。MTG 技术相对简单,其生产的汽油经简单加工即可使用。通过与 MTG 相似的技术还可生产丙烯 (MTP)。

2) 褐煤合成油。合成油即褐煤间接液化技术,分为气化、费托 (F-T) 合成、油品精制 3 部分。中国科学院山西煤炭化学研究所^[11]自主研发催化剂,在传统的 F-T 合成基础上改进为 SMFT 合成工艺。目前我国合成油主要生产柴油产品,由于合成油工艺得到的液化油是通过精制合成气制得的,其有害原子 N、S 都已经在油品合成前处理干净,所以得到的柴油质量比较好。

3) 褐煤直接液化。褐煤结构单元中有较多的羧基、羰基和亚甲基,具有较高的液化活性,是较理想的直接液化煤种,褐煤直接液化相比其他制油技术能耗最低,但生产的油质量较差,硫、芳

烃含量都较高,近几年国内科研人员不断努力改进^[12],神华集团在日本的 NEDOL 和美国 HTI 工艺基础上,开发出具有自主知识产权的“神华煤直接液化技术”,煤的转化率和油的产出率都达到国际先进水平;北京煤化工分院采用德国 IG-OR 工艺对云南先锋褐煤进行 3 个月的液化试验,精炼油产率为 53.0%,将精炼油简单加工即可制得汽油、柴油及石油气、液氨、苯等副产品。

2.4 褐煤热解新技术

褐煤热解属于传统的煤化工技术,生产方式粗放,焦油和焦炉气利用率较差,对环境污染严重,开发褐煤的热、电、气、油多联产系统是清洁高效利用褐煤的新思路,如德国 Lurgi-Ruhrgas 工艺、澳大利亚快速流化床工艺、美国 Toscoal 工艺,我国近几年热解技术发展迅速,如大连理工大学的固体热载体干馏技术、中国科学院的“煤拔头技术”,科研人员发现在褐煤热解过程中加入少量废气塑料^[13],气、油、焦的产率都有不同程度的提高,Guo 等^[14]模拟的热电联产工艺,生产甲醇、焦油,且系统效率相较原热解技术高 8%,具有明显的经济价值。我国褐煤热解多联产的代表项目有内蒙古准格尔旗的 1600 万 t 煤热解项目,联产烯烃;华电褐煤多联产项目,年热解褐煤 1200 万 t,联产型煤、柴油、石脑油、液化天然气。

3 褐煤的溶剂抽提

除了在能源方面转化利用,褐煤的溶剂抽提技术也快速发展,抽提技术最早是指在常温下,利用相似相溶原理,从煤中萃取出有用有机质的过程,但这种方法操作时间长且对环境有一定程度污染,相应开发出超临界流体萃取、超声波萃取、微波萃取等新技术,实现了褐煤的深加工利用。

3.1 褐煤抽提酸和蜡

褐煤煤化程度低,酸含量较高。其中腐植酸广泛应用于农牧业生产,可以增进肥效、改良土壤、改善品质、调节作物生长和增强作物的抗逆性等。褐煤腐植酸还可以生产钻井液添加剂、陶瓷用腐植酸钠、混凝土减水剂、蓄电池阴极膨胀剂、锅炉防垢剂等。提取小分子脂肪酸(SMFAs)、苯多酸(BPCAs)等有机酸是有效利用褐煤的新途径^[15-16],研究者以碱溶液作溶剂氧化

褐煤,可以同时获取大量苯多酸(18.4%~21.5%)和小分子脂肪酸(23.2%~39.8%)。苯多酸是一种高价值化学物质,其中对苯二甲酸、均苯四甲酸是高分子化工产业的重要有机酸,而均苯三甲酸、苯六甲酸在制药工业具有重要意义。

褐煤蜡具有很好的物理化学性能,在世界范围内被广泛应用于电气、机械、纺织、造纸、制革、橡胶、包装、日用化妆品等工业。用有机溶剂萃取富含蜡的褐煤得到粗褐煤蜡,再经过化学改性则得到一系列浅色精制蜡制品。我国褐煤含蜡量比较低,以云南曲靖、濠浒褐煤矿区褐煤蜡含量较好。

3.2 褐煤制取无灰煤

无灰煤技术最早由日本主持研发,希望在炼焦煤资源短缺的情况下,以弱、非黏结煤代替强黏结煤来配煤炼焦,通过循环溶剂热萃取出来的无灰煤(HPC),水分降低,几乎没有灰分,软化点低而流动性强,发热量高、燃烬性等燃烧性能优良,不仅提高燃烧效率,减少温室气体的排放和灰渣处理,还可以作为黏结材料进行配煤炼焦,以及制作其他高性能煤基材料,而分离下来的灰分和不溶物则成为副产品(RC),可用作发电燃料和建工材料。为获取质量较高的无灰煤^[17],科研人员发现采用复合溶剂、对煤进行预处理等方法均可以提高其萃取率,但在萃取机理、萃取最佳条件等方面尚处在试验研究阶段。作为一种深度洁净煤,无灰煤技术具有良好的发展前景。

4 褐煤制备新型材料

4.1 褐煤制备吸附剂

褐煤本身的空隙及含有羧基、醌基、羰基、甲氧基等活性基团,使得褐煤具有优异的吸附、络合及交换性能,是一种良好的有机离子吸附剂。褐煤经炭化后生成的过渡孔发达,制备出的活性炭价格低廉,反应活性好,吸附能力强。目前煤质活性炭已广泛应用于食品、医药、有机合成、工业废气、废水、废渣的净化以及提取微量元素等方面。活性焦制备工艺流程与活性炭基本相同,只是孔容积和比表面积等参数没有达到活性炭的指标,但它本身具有的吸附能力在处理含汞废水,焦化废水,烟气脱氮脱硫等特殊场合显出优异的性能。

陈立杰等^[18]通过在褐煤中加入金属氧化物制得的改良活性焦,其脱硫率可达99%,脱氮率可达87%。

炭分子筛是一种具有发达的微孔结构的新型炭质吸附剂,它和沸石分子筛一样能够筛分分子。褐煤结构疏松,孔隙结构发达,在一定炭化条件下,其碳骨架结构易于朝着有利于吸附分离和孔隙较多的无定形碳结构方向发展,使得褐煤成为制备炭分子筛的优质原料。炭分子筛在气体吸附分离、催化、气体存储等领域有着广泛的应用。

4.2 褐煤粉煤灰

随着电力的发展,褐煤燃烧产生的粉煤灰的利用问题引起国内外广泛关注,大量的粉煤灰不加处理,就会产生扬尘,污染大气,若排入水系会造成河流淤塞,污染地下水。粉煤灰目前主要用来生产粉煤灰水泥、粉煤灰砖、粉煤灰加气混凝土等建筑材料;粉煤灰是廉价的土壤改良剂^[19],在相对贫瘠土地,添加粉煤灰,可以调节土壤pH,促进有机质腐殖化,提高土壤肥力,增加作物产量;由于褐煤中存在 Al_2O_3 、 CaO 等活性组分,粉煤灰还是良好的吸附材料,可用于处理含氟废水、电镀废水与含重金属离子废水。Karamanis等^[20]将经碱溶液热处理后的粉煤灰制成沸石材料,发现其在蒸汽吸收制冷方面具有重要应用价值。

5 褐煤利用技术展望

我国褐煤储量相对丰富,气化液化活性高,发展现代煤化工项目具有天然优势。特别是褐煤制天然气、褐煤制油等项目,对改善我国能源供应紧张的局面有很大帮助,但要注意的是现代煤化工项目都是高耗电耗水,大排污排气的大型化项目,未来煤化工应向着低能耗、清洁化的方向发展。褐煤煤化程度低,酸和蜡的含量都比较高,同时本身多孔隙、多活性基团,在非燃料利用方面具有重要作用。开发高效的溶剂萃取技术、吸附剂制备技术对实现褐煤的高附加值利用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 虞继舜.煤化学[M].北京:冶金工业出版社,2005:5.
- [2] 朱书全.褐煤提质技术开发现状及分析[J].洁净煤技术,2011,17(1):1-4.
- [3] 齐景丽,孔繁荣.几种煤气化技术的先进性与适用性分析[J].化工设计通讯,2012,38(5):15-19.
- [4] 孟子恒,刘明东,郭天武.褐煤水煤浆气化技术应用[J].化工科技,2012,20(4):55-58.
- [5] Ganesh R Kale, Bhaskar D Kulkarni, Ranjit N Chavan. Combined gasification of lignite coal: thermodynamic and application study [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(1):163-173.
- [6] Mirela Muresan, Calin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi. Techno-economical assessment of coal and biomass gasification-based hydrogen production supply chain system [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(8):1527-1541.
- [7] Woei L Saw, PANG Shusheng. Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a 100 kW dual fluidised bed steam gasifier; the influence of lignite ratio on producer gas composition and tar content [J]. Fuel, 2013, 112:117-124.
- [8] Xiao Xianbin, Cao Jingpei, Meng Xianliang, et al. Synthesis gas production from catalytic gasification of waste biomass using nickel-loaded brown coal char [J]. Fuel, 2013, 103:135-140.
- [9] Kima Young-Kwang, Parka Joo-Il, Tung Doohwan, et al. Low-temperature catalytic conversion of lignite. I: Steam gasification using potassium carbonate supported on perovskite oxide [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(1):216-221.
- [10] 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):53-56.
- [11] 黄建湘,李 明,袁翠翠,等.褐煤煤化工利用现状及前景[J].广州化工, 2011, 39(21):34-36.
- [12] 赵振新,朱书全,马名杰,等.中国褐煤的综合优化利用[J].洁净煤技术, 2008, 14(1):28-31.
- [13] Qian Chunmei, Zhou Min, Wei Jianghong. Pyrolysis and co-pyrolysis of lignite and plastic [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, 24(1):137-141.
- [14] Guo Zhihang, Wang Qinhui, Fang Mengxiang, et al. Thermodynamic and economic analysis of polygeneration system integrating atmospheric pressure coal pyrolysis technology with circulating fluidized bed power plant [J]. Applied Energy, 2014, 113:1301-1314.
- [15] Wang Wenhua, Hou Yucui, Wu Weize, et al. Simultaneous production of small-molecule fatty acids and benzene polycarboxylic acids from lignite by alkali-oxygen oxidation [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 112:7-11.
- [16] Dunn J B, Savage P E. High-temperature liquid water: a viable medium for terephthalic acid synthesis [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(14):5427-5435.
- [17] 樊丽华,梁英华,侯彩霞.无灰煤的制备及应用研究进展[J].煤炭科学技术, 2011, 39(3):120-123.
- [18] 陈立杰,陈 健,高 健,等.以褐煤为原料制备活性焦及其脱硫脱氮性能的研究[J].煤矿安全, 2006, 37(7):6-9.
- [19] Ukwattage N L, Ranjith P G, Bouazza M. The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands [J]. Fuel, 2013, 109:400-408.
- [20] Karamanis D, Vardoulakis E. Application of zeolitic materials prepared from fly ash to water vapor adsorption for solar cooling [J]. Applied Energy, 2012, 97:334-339.