

褐煤脱水改质技术

王秀军¹, 彭定茂¹, 黄凤豹¹, 张守玉¹, 郝正虎², 吕俊复²

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院 燃烧与气化研究所, 上海 200093;

2. 清华大学 热能工程系, 北京 100084)

摘要:介绍了褐煤的性质及褐煤直接发电利用过程中存在的问题, 阐述了国内外褐煤脱水、改质及干燥技术的特点。振动床褐煤干燥技术处理量大, 干燥效果好, 过程易控, 是最适合中国褐煤提质的工艺技术。

关键词:褐煤; 干燥; 脱水; 提质

中图分类号: TD946.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2010)03-0083-04

中国褐煤资源十分丰富, 主要分布在东北、内蒙和西南地区, 多属老年褐煤, 占全国煤炭总储量的 13% 左右。在中国目前已探明的褐煤保有储量中, 以内蒙古东北地区最多, 约占全国褐煤保有储量的 3/4; 以云南省为主的西南地区的褐煤储量约占全国的 1/5^[1]。中国褐煤资源的特点是: 埋藏浅、煤层厚、储量大, 多适合于露天开采。2006 年全国生产褐煤 10511 多万 t, 占全国原煤产量的 4.51%^[2]。

褐煤是泥炭沉积后经脱水、压实转变为有机生物岩的初期产物, 外表呈褐色或暗褐色, 真密度在 1.10 ~ 1.40 g/cm³ 之间。如图 1 所示, 褐煤是由芳环组成并由盐桥、脂肪链等连接起来的大分子网络结构化合物。褐煤煤化程度浅, 孔隙多, 灰分高, 机械强度低, 热稳定性差, 热值低; 含氧量较高, 一般为 15% ~ 30%^[3]; 水分含量高, 全水分一般可达 20% ~ 50%。褐煤中的水分按存在形式可分为结合水(包括结晶水和吸附水)、毛细水(内在水分)和外表水(外在水分)3 类。其中内在水分吸附在褐煤内部的毛细孔隙内, 在常温下不易脱除, 只有加热到一定温度时才能逸出, 因此, 褐煤的空干基水分可达 10% ~ 20%。褐煤化学反应性好, 易氧化, 易自燃, 易风化粉碎, 难以洗选与储存, 不宜远距离运输。以上这些缺陷导致褐煤资源的利用受到限制。

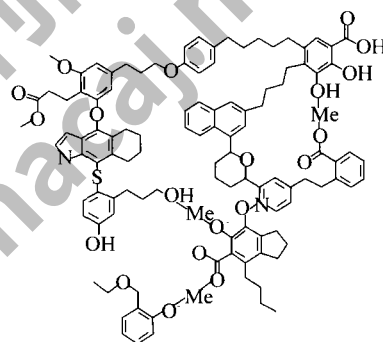


图 1 褐煤化学结构式示意

由于中国褐煤大多高灰、高水分, 不利于长途运输与长时间储存, 因此, 中国的褐煤资源主要用于坑口发电^[1]。由于褐煤水分高, 直接燃烧发电, 火焰温度低, 燃尽困难, 热效率低。澳大利亚、美国、德国、波兰等国家为了提高电厂效率, 均进行了褐煤干燥的研究^[4]。

1 褐煤干燥过程分析

褐煤成煤时期短, 孔隙极为发达, 这些孔隙多为一端封闭、一端开放的狭长裂口型, 表面和内部遍布着有机质、矿物质, 具有很强的吸附水分能力^[5]。因此, 褐煤是具有不同孔径分布的多孔固态物质。另一方面, 褐煤孔隙表面含有丰富的强亲水

收稿日期: 2010-02-01

责任作者简介: 张守玉(1971—), 男, 吉林集安人, 副教授, 主要从事煤炭热解、气化、燃烧及褐煤干燥脱氧提质、生物质及固体废弃物能源转化利用等领域的基础研究及技术开发等工作。E-mail: zhangshouyu1971@hotmail.com

含氧官能团,从而使褐煤的含水量高于烟煤和无烟煤。褐煤中大量的含氧官能团使褐煤具有胶质体特征,表现为褐煤失去水分时,孔隙尺寸减小、数目减少引起体积发生收缩;吸收水分时,体积重新发生膨胀。

在干燥过程中,褐煤含有的自由水首先蒸发,褐煤体积收缩,孔隙尺寸减小,毛细管作用增强,水的蒸发速率受毛细管孔张力的影响逐渐减小。脱水过程在更微小的孔隙结构中进行。水通过氢键在孔表面与含氧官能团形成水分子簇状结构,随后这些簇状结构相连接形成单层或多层水分子膜。由于存在氢键作用,这部分水比毛细管孔中的水更难蒸发脱除,其蒸发过程受脱附/吸附作用控制,干燥速率继续减小,直到为零,达到此温度对应的“干燥状态”,这一阶段脱除的是物理吸附和化学吸附的水分。李东涛等^[6]发现,在温度低于 80 ℃ 时,主要脱除的是煤中的自由水和与煤形成弱氢键的水,而高于 80 ℃ 后则主要脱除的是与煤表面形成强氢键的水。Miura 等^[7]认为,煤中的水分在 140 ℃ 时已经完全脱除,超过该温度的产物水应当归为热解产生的水分,即 140 ℃ 时的煤可以定义为干燥状态,此时煤中仍存在的水分已成为煤大分子结构的一部分。

2 干燥技术

2.1 非蒸发脱水提质技术

褐煤的提质是指褐煤在高温下经脱水和热分解作用后转化成具有烟煤性质的提质煤。褐煤脱水过程除脱去部分水分外,也伴随着褐煤的内部组成和结构的变化。提质后的褐煤将更有利于利用、运输和贮存。大量毛细水的存在是褐煤区别于烟煤的特征之一,也是褐煤难以脱水的主要原因,其脱除难易取决于孔结构的发育程度和状态。非蒸发脱水法借鉴煤炭在自然界的高温高压炭化变质过程,仅用数分钟的时间而不是数万年的地质年代将褐煤转化成高阶煤。该过程是在一定温度和压力隔绝空气的条件下,改变褐煤的物理和化学结构,脱除部分含氧官能团,并使褐煤含水量下降,褐煤本身亲水性下降,疏水性增强。经过处理,使得褐煤收缩变得更加致密。脱水过程中不需水的蒸发潜热,褐煤不会自燃。利用该原理进行褐煤改质的代表工艺包括热水干燥、高温高压蒸汽干燥和热油干燥^[8-9]。热水干燥技术和高温高压蒸汽干燥系统系统复杂、经济性不佳,耗水量大,水回收投资大。

2.2 机械热压成型提质技术

褐煤在一定的压力(13 ~ 25 MPa)和一定温度(150 ~ 200 ℃)下的机械热压成型过程中,经过高压或剪切等物理作用,使其凝胶结构及孔隙系统受到不可逆的破坏,并使水分在不蒸发的情况下得以从褐煤中去除,因而从本质上改变了煤样的煤阶,煤化度也随之提高^[8]。这种方法的最大特点是避免了蒸发干燥法中褐煤与水或氧气的反应,对一些水分较高的褐煤较为经济。但是系统复杂,挤压过程能耗较高;挤压出来的水需要特殊处理^[10]。

2.3 热解提质技术

热值 13.39 ~ 16.74 MJ/kg 的褐煤热解改质后可得到热值在 24.28 MJ/kg 以上半焦,可用作电厂燃料。国内外典型的褐煤热解工艺包括德国的 L-R 工艺、澳大利亚的流化床快速热解工艺、中国的多段回转炉工艺和固体热载体新法干馏工艺等^[8-11]。除了以上的热解提质工艺外,尚有美国 FMC 公司开发的串联(4 个)流化床气-固热载体低温快速热解工艺和前苏联开发的半焦固体热载体褐煤提质工艺等。

热解提质从根本上降低了水分含量,目的是为了得到煤气及油类产物,后续的气体产物以及焦油处理是关键。同时形成的半焦由于挥发分析出殆尽,其着火性能受到影响,燃烧利用存在一定的问题。尤其是高灰分年老褐煤,半焦的热值并不高。

2.4 物理蒸发干燥方式

按照干燥介质种类不同可分为热蒸汽干燥法和热空气/烟气干燥法^[4,12],主要代表技术有滚筒式干燥技术、蒸汽空气联合干燥技术、蒸汽流化床干燥技术(WTA)、床混式干燥技术(BMD)及振动床干燥技术^[13]。干燥的热量来源于锅炉的饱和蒸汽、热风或者热烟气。干燥器可以是移动床、振动床、流化床或者循环流化床。褐煤在流化床和循环流化床干燥器内可以停留较长时间。但是,干燥后褐煤与热工质中的氧气接触,可能自燃或爆炸,工作温度较低,使用的工质量大,降水率有限。移动床和振动床等工艺操作运行简单,自燃和爆炸的风险较低,但需要严格地控制停留时间。蒸汽干燥的优点是干燥工质中含氧较少,适用的燃料较广,但费用较高,另外,褐煤中的一些有机成分可与高温蒸汽发生反应。使用空气作为干燥工质,比较方便,但需要很好地控制温度和空气量,避免干燥后易燃的褐煤与空气发生燃烧爆炸,因此干燥温度不能太高,而较低的干燥温度使干燥降水率不足。使用高温炉烟使得燃烧爆炸的风险降低,干燥降水率也可

以保证,但费用相对增高。

2.4.1 滚筒式干燥技术

热烟气干燥滚筒式工艺流程如图 2 所示^[14]。煤进入滚筒干燥机后,与热风炉产生的 650 ~ 700 °C 热烟气在干燥机内完成质热交换,干燥后的产品经封闭式排料箱装仓外运。不超过 120 °C 的干燥废气经旋风除尘器、引风机、湿式除尘器、烟囱排入大气。滚筒干燥技术主要缺点是入料口处易发生着火现象。通过改造,目前已经基本解决。滚筒式干燥技术的最大缺点是单机容量比较小,不能用于大规模褐煤干燥。

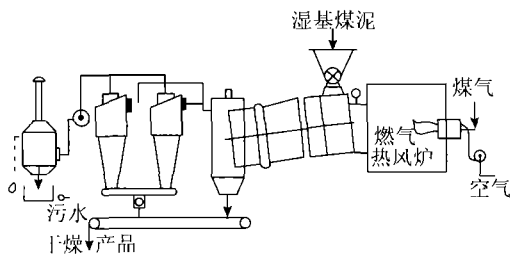


图 2 滚筒干燥机工艺系统

2.4.2 流化床干燥技术

流化床干燥器是 20 世纪 60 年代发展起来的。在干燥过程中,流化床内固体颗粒悬浮于干燥介质中,流体与固体接触面较大,传热性能好,热效率高。

典型的流化床干燥技术采用蒸汽干燥,如图 3 所示,蒸汽既是干燥介质也是流化介质。过热蒸汽作为流化介质使高水分褐煤在干燥机内处于流化状态,蒸气吸收褐煤中蒸发出的水分,经旋风分离器分离出煤粉,部分蒸汽再被导回干燥机。干燥机所需能量由汽轮机出来的蒸汽提供。其缺点是用于褐煤干燥耗水量较大。

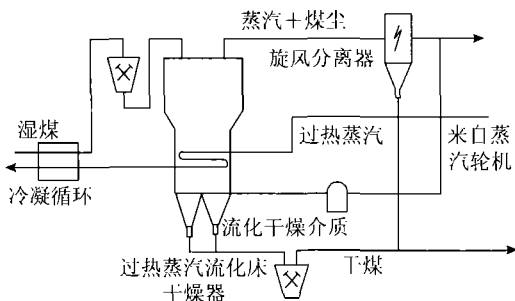


图 3 流化床蒸汽干燥工艺

另外,在有的工艺中,采用热烟气作为流化介质,也取得不错的效果^[15]。由于褐煤易自燃,所以,在使用流化床工艺进行褐煤干燥时,必须严格限制热烟气中氧气含量及干燥介质流速。同时,采用流化床

干燥,高温烟气的电耗较高,影响了整体经济性。

2.4.3 气流床干燥技术

近年来,澳大利亚怀特公司开发了气流床干燥工艺。其 BCB 工艺流程如图 4 所示,将高水分煤破碎到一定粒度,利用燃气产生的高温烟气使其在输送床中干燥,干燥后的低水分煤采用无粘结剂成型 BCB 技术挤压成型,以便运输。

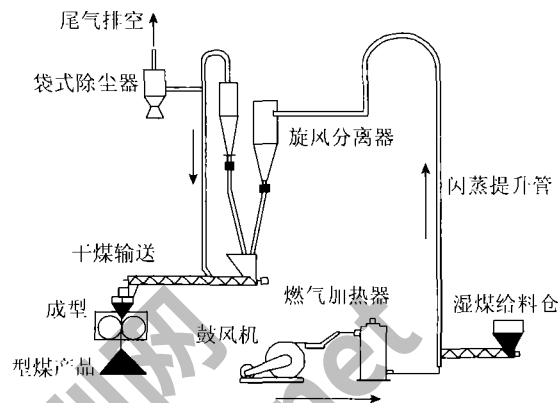


图 4 澳大利亚 BCB 工艺流程

气流床干燥技术改善了流化床蒸汽干燥工艺的水耗问题,但电耗较高的问题仍然存在。干燥后的低水分煤粒度较小,必须加工成型后才能远距离运输。

2.4.4 振动床干燥器

唐山神州机械厂开发的振动混流干燥系统如图 5 所示,其工艺流程为:高水分物料从顶部进入干燥器后在多层干燥床作用下分散形成物料长龙,一部分粒度小于床孔的细物料穿过床孔垂直下落,大部分粗粒物料在振动状态下形成振动疏松料层沿床面水平移动,移末端部洒落到下一层干燥床上。低温大流量热风分为垂直气流和水平气流,垂直气流借鉴流化床干燥原理,在穿越物料的过程中与物料充分地、高强度地接触,将物料干燥。气流在水平方向之间变速流动并与洒落物料接触将物料干燥。在干燥器内既有物料的垂直流动,又有物料的水平流动;热风与物料之间既有垂直方向的逆流,又有水平方向的逆流,形成特有的混流干燥作用。粗细物料与热风在混流过程中经多次混合—分离—再混合—再分离的过程被均匀干燥,大部分物料从干燥器的底部输出,极小部分细物料随气流进入除尘器,除尘器分离出的物料作为产品回收。设备干燥面积和时间可以根据去水率调整,低温干燥后煤炭不产生化学变化,保持了褐煤的燃烧优势。干燥器立式结构,占地面积小。采用特种防护措施,具有良好的防腐、防火、防爆性能。工艺简单、

操作方便、处理量大(单套设备最大处理能力可达200~400 t/h)、易于工业化和大型化。其主要缺陷在于脱水率不高。

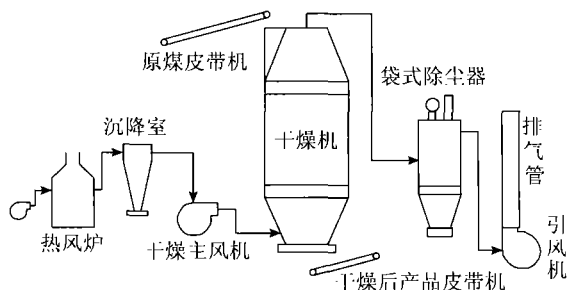


图5 振动混流工艺流程

在此基础上,最近出现了顺流振动床干燥工艺,进一步提高了唐山神州机械厂的振动混流干燥的干燥效果。

3 结 论

由于褐煤灰分、水分、氧含量高,热值较低,同时由于其挥发分含量高,反应活性好,导致其易氧化、易自燃着火甚至发生爆炸,不适宜长距离运输。由此,中国褐煤多用于坑口电厂发电。由于褐煤含水量高,如果直接燃烧,必将导致燃尽困难,热效率低。为了改善燃烧效果,需对褐煤进行脱水提质处理,以提高其热值。因此,开发先进的褐煤干燥技术和设备,对于提高褐煤市场竞争力,降低发电成本具有重要意义。

在所有的褐煤干燥提质技术中,振动床干燥技术处理量大,操作简单,过程可控,非常适合中国褐煤的干燥利用。因此,有必要深入研究中国褐煤的脱水机理,完善其干燥过程的理论计算与模拟,并以振动床干燥系统为研究对象,对其工艺过程进行实验研究与理论计算,为振动床干燥系统在褐煤干燥提质领域的推广应用及工艺设计奠定基础。

The dewatering technology for lignite

WANG Xiu-jun¹, PENG Ding-mao¹, HUANG Feng-bao¹, ZHANG Shou-yu¹, HAO Zheng-hu², LV Jun-fu²

¹(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The properties of lignite and the problem in the application of lignite are firstly introduced. Then, the dewatering technologies for lignite are described detailedly. The vibration screen drying technology for lignite dewatering is suitable for China.

Key words: lignite; drying; dewatering; quality improvement

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 国家安全生产监督管理局调度统计司. 煤炭工业统计提要(1949~2006)[R]. 北京: 国家煤矿安全监察局, 2007.
- [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] 熊友辉. 高水分褐煤燃烧发电的集成干燥技术[J]. 锅炉技术, 2006, 37(增): 46-49.
- [5] 赵卫东, 刘建忠, 周俊虎, 等. 褐煤等温脱水热重分析[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(14): 74-79.
- [6] 李东涛, 李文, 李保庆. 褐煤中水分的原位漫反射红外光谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2325-2328.
- [7] Miura K, Mae K, Li Wen, et al. Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum measured by in-situ technique[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3): 599-610.
- [8] 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.
- [9] Toru Sugita. UBC (Upgraded Brown Coal) Process Development [J]. Kobe Steel Engineering Reports, 2003.
- [10] Bergins C. Mechanical/thermal dewatering of lignite. Part2: A rheological model for consolidation and creep process[J]. Fuel, 2004, 83(3): 267-276.
- [11] 崔丽杰, 姚建中, 林伟刚. 喷动-载流床中粒径对内蒙霍林河褐煤快速热解产物的影响[J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 104-108.
- [12] 王永周, 肖雷, 陶秀祥, 等. 褐煤脱水预干燥技术进展[J]. 煤炭工程, 2008(8): 91-93.
- [13] Wimmerstedt R. Steam drying: history and future [J]. Drying, 1994, 94: 3-14.
- [14] 黄爱民, 许铁建, 米治华, 等. 节能滚筒干燥机在天宏焦化公司的应用[J]. 选煤技术, 2003(2): 28-30.
- [15] 王海峰, 朱书全, 任红星, 等. 通辽褐煤在流化床干燥器中的干燥特性研究[J]. 选煤技术, 2007(4): 43-47.