

低阶煤热解影响因素及其工艺技术研究进展

刘 壮^{1,2}, 田宜水³, 胡二峰¹, 马大朝², 邵 思³, 李沫杉², 戴重阳²

(1. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044; 2. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;
3. 农业农村部规划设计研究院 农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125)

摘要:我国低阶煤储量巨大,全组分高效利用煤炭资源有助于确保我国能源安全,低阶煤热解可得到高值化的煤气、焦油以及半焦,实现其高值化梯级利用。通过低阶煤热解过程 3 个阶段阐明了其热解机理,分析了煤阶、温度、粒径、升温速率、气氛等热解条件以及酸洗、水热、溶胀、离子液体等预处理方法对低阶煤热解反应特性的影响。催化热解通过定向调控获取高品质热解产物,基于催化剂特性的差异和催化行为的不同,分类梳理了不同催化剂对低阶煤催化热解的影响,包括分子筛、过渡金属化合物、碱金属化合物、天然矿石等。在论述低阶煤热解技术的研究现状和最新进展的基础上,对低阶煤固体热载体、气体热载体以及内构件移动床热解工艺技术进行了总结,并对未来的研究方向进行了展望,以促进我国低阶煤热解技术的发展。

关键词:煤炭;热解机理;影响因素;热解工艺;催化特性

中图分类号:TQ530 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2021)01-0050-10

Research progress on influencing factors and technology of low-rank coal pyrolysis

LIU Zhuang^{1,2}, TIAN Yishui³, HU Erfeng¹, MA Dachao², SHAO Si³, LI Moshan², DAI Chongyang²

(1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue, Chinese Academy of Agricultural Engineering Planning Design Minty of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: There are tremendous reserves of low rank coal resources in China, and the efficient utilization of coal resources can ensure the energy security. High value coal gas, tar and char can be obtained from low rank coal by pyrolysis technology, which achieves high value cascade utilization. In this paper, the pyrolysis mechanism of low rank coal was elucidated through three stages of pyrolysis process. In addition, the effects of pyrolysis conditions including coal rank, temperature, particle size, heating rate and atmosphere, and pretreatment methods such as acid washing, hydrothermal treatment, swelling and ionic liquid on pyrolysis reaction of low rank coal were described in detail. Besides, the catalytic pyrolysis of low rank coal is beneficial to high-quality pyrolysis products because of the directional control in pyrolysis process. Based on the differences in catalyst characteristics and catalytic behavior, the effects of different catalysts including molecular sieves, transition metal compounds, alkali metal compounds, and natural ores on the catalytic pyrolysis of low rank coal were classified. On the basis of the research status and latest development of low-rank coal pyrolysis technology, the technology of low rank coal pyrolysis for solid heat carrier, gas heat carrier and moving bed pyrolysis of internal components were summarized, and the further research direction for low rank coal pyrolysis were prospected, so as to provide a theoretical basis for the development of low-rank coal pyrolysis technology.

Key words: coal; pyrolysis mechanism; influencing factors; pyrolysis technology; catalyst characteristics

0 引 言

我国煤炭资源储量丰富,但低阶煤占比超过

55%。“富煤、少油、缺气”的能源结构特点决定了煤炭在我国未来长期仍处于能源消费的主导地位,因此低阶煤的分级高效利用是确保我国能源安全的

收稿日期:2020-11-06;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.A20110602

基金项目:国家现代农业产业技术体系资助项目(CARS-03-40);重庆市留创项目(2019LY41, CX2019125)

作者简介:刘 壮(1997—),男,贵州遵义人,硕士研究生,研究方向为煤炭清洁化利用。E-mail:1834870020@qq.com。

通讯作者:胡二峰。E-mail:ehu@cqu.edu.cn

引用格式:刘壮,田宜水,胡二峰,等.低阶煤热解影响因素及其工艺技术研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(1):50-59.

LIU Zhuang, TIAN Yishui, HU Erfeng, et al. Research progress on influencing factors and technology of low-rank coal pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 50-59.



移动阅读

重要途径^[1]。热解技术能够使低阶煤以高附加值的焦油、热解气和半焦产出,实现其高值化梯级利用,开展低阶煤热解技术的研究对煤炭资源的全组分高效利用至关重要,德国、美国、波兰、日本等国家已有较成熟的热解工艺,近年来我国也取得了长足的发展^[2-3]。低阶煤热解过程会受到自身因素和外部条件的影响,如粒径、热解温度、升温速率、热解气氛以及热解前的预处理方式等,其在一定程度上会改变煤的热解特性和产物分布^[4]。现有工艺中通常伴随焦油粉尘含量高、焦油与粉尘分离困难等问题,严重制约低阶煤的高值清洁化利用。通过添加催化剂可改变低阶煤热解行为、提高热解产物品质,催化剂在煤热解过程中可选择性促进和抑制自由基,有助于提高热解油气品质并实现产物的定向转化。

本文基于低阶煤热解技术阐述了其热解机理以及热解过程,论述了煤阶、热解温度、升温速率、原料粒径、热解气氛以及预处理方式对煤热解行为和热解产物的影响,通过对比低阶煤催化热解技术对煤热解产物的提质效果,将用于煤催化热解的催化剂进行分类概述。在总结前人研究及最新发展进程的基础上,对低阶煤热解工艺进行系统性分类介绍,为我国低阶煤热解技术的发展提供参考。

1 煤炭热解机理及过程

低阶煤主要由芳香结构的大分子化合物和链状结构的低分子化合物聚合而成,其热解过程可分为3个阶段:第1阶段为从室温到300℃,主要发生煤中水分以及吸附气体的脱除,伴随少部分不稳定羧基基团分解;300~600℃热解反应最剧烈(第2阶段),大分子有机质发生解聚等反应,大量小分子、不饱和烃类气体及焦油产生;600~1 000℃为第3阶段,初级热解产物发生缩聚反应、二次反应聚合为大分子物质,少量H₂、CH₄气体析出,大量焦炭生成,见表1。

表1 煤不同热解阶段的主要反应及产物

Table 1 Main reactions and products of coal at different pyrolysis stages

阶段	温度/℃	主要反应	主要产物
1	室温~300	脱水、脱气、脱羧 脱羟、脱羧、CH	水、CO ₂ 等
2	300~600	链断裂、脂肪断裂 芳香环断裂	CO、CO ₂ 、CH ₄ 、H ₂ 、 C ₂ H ₄ 、焦油、半焦等
3	600~1 000	缩聚反应、挥发分 二次反应	焦炭、H ₂ 、CH ₄ 等

煤热解以发生裂解反应和缩聚反应为主,目前被广泛接受的热解机理为自由基反应机理,随着热解温度上升,煤中大分子有机物化合物的弱共价键如侧链、桥键、不稳定官能团等发生断裂及分解,产生大量自由基碎片;自由基继续重组、分解以及缩聚等反应,最终生成热解挥发分和半焦^[5]。

2 低阶煤热解影响因素

2.1 煤阶

煤阶又称煤的变质程度,是对低阶煤热解行为产生影响的本质因素之一。Song等^[6]通过热重-红外联用技术探究了褐煤、不黏煤以及不同地区2种长焰煤的热解特性,结果表明不同低阶煤中羧基基团含量和脂肪链的含量直接影响热解过程中CO₂、CH₄的释放。Gao等^[7]认为,煤阶直接影响了热解过程中多环芳烃(PAHs)的生成,在热解过程中,多环芳烃的生成顺序为中变质煤>低变质煤>高变质煤。不同低阶煤中的C、H、O等元素以及含氧量的差异会直接对热解产物的分布和产率产生影响。顾海昕等^[8]探究不同H/C比煤的热解,发现煤的H/C由0.5增至0.8时,气、液产物的总产率由14%升至36%;但煤的H/C大于0.8,产物产率基本保持不变。氧含量越高的热解,水的产率随之提高,煤的氧含量由5%升至25%,水的产率由2.4%增至12.5%。低阶煤中内在矿物质也是对其热解行为产生影响的因素之一,Yu等^[9]研究表明,Fe₂O₃、CaO可在煤热解过程中起催化作用,改善油气产物产率和品质。

2.2 粒径

粒径会影响煤在热解过程中的传热速率,同时也决定了热解挥发分在煤内部的停留时间,进而影响热解产物特性^[10]。粒径增大,热解过程中煤中心与外部的温差越大,导致煤的中心部位不能及时受热分解。此外,还会使挥发分的析出时间延长,挥发分的二次反应加剧。陈锦中等^[11]研究热解煤时发现,随着粒径减小,焦油产率呈先升后降趋势,煤粒径为96~120 μm时,焦油产率最高,为5.42%,粒径越大,半焦产率越高。粒径适当减小有利于煤在热解过程中的传热以及降低挥发分发生二次反应的概率,但粒径过小会造成反应器堵塞,导致挥发分停留时间增加,加剧二次反应^[12]。王玉丽等^[13]研究表明,粒径小于6 mm时,半焦产率随粒径增加而增加,但热解焦油的产率均低于3%,气体产物产率最高可达35%。Chen等^[14]利用红外热重联用技术考察了6种不同粒径煤样的热解,结果表明粒径减小CH₄、脂肪族碳氢化合物以及轻质芳香族物质降低,

粒径变化对CO的产率影响不大,热重结果表明粒径为125~150 μm的煤样失重最大,在25%左右。

2.3 温度

煤在不同温度段热解行为不同,因此在不同温度下热解所得产物的分布和成分不同,随着热解温度升高,不稳定的羧基先发生断裂,随后其他键开始断裂,挥发分的析出加速,但过高的热解温度会导致挥发分发生严重的二次反应,一方面降低焦油产率,同时也影响了焦油成分^[15]。商铁成^[16]进行了热解温度500~700℃的长焰煤热解试验,结果显示温度越高,煤的裂解程度越深,煤气产率从500℃时的15%升至700℃时的18%,半焦产率由69.2%降至66.7%,焦油产率由500℃时的7.31%升至600℃时的8.66%,且焦油中脂肪族及芳香族物质含量随热解温度的升高而增加,但温度大于600℃导致挥发分二次反应加速,焦油产率有所下降。白效言等^[17]探究了500~800℃煤的热解产物分布,热解温度从500℃升到800℃,半焦产率由79.1%降至76.2%,温度升高导致二次反应加剧,700~800℃焦油产率约降低1%,同时成分也发生变化。研究表明^[18],600℃以上时煤热解挥发分二次反应的发生尤为显著,温度低于600℃且停留时间小于2s,基本不发生二次反应。最适于煤挥发分释放的温度在400~700℃,温度高更有利于缩聚反应的发生,加速半焦生成,同时伴随小分子气体的产生,因此热解温度为500~700℃低温热解主要目标产物是焦油,700~1000℃中温热解主要是生产热值煤气,1000℃以上高温热解则常用于炼焦^[1]。

2.4 升温速率

升温速率决定了煤在不同温度段的停留时间,因此升温速率在一定程度上决定热解产物发生二次反应的概率,进而影响其分布。较快的升温速率能加速煤中有机质的分解,缩短挥发分析出时间,降低其发生二次反应几率,但过快的升温速率会导致热滞后现象的发生,对热解反应不利。Xu等^[19]探究了升温速率6~660℃/min长焰煤的热解,发现升温速率提高明显抑制了挥发分的二次反应,焦油产率由9.78%升至13.38%;但热解气和半焦产率随温度升高而下降,分别由16.89%、60.83%降至15.29%、57.92%。Okumura^[20]发现,随着升温速率在0.5~20K/s,焦油中苯、苯乙烯、茚、萘等多环芳烃(3~5环)含量由1%增至10%左右。升温速率对半焦的影响也不可忽视,解强等^[21]开展了升温速率为3~750℃/min、终温750℃神木煤的热解试验,结果表明升温速率加快降低了半焦表面含氧官能团含量,表面

脂肪侧链含量减少且芳香环含量增加,结构更为规整。对于不同的热解装置,由于装置结构的差异性,即使相同的升温速率也可能导致热解产物的品质和分布具有差异^[22]。煤热解的升温速率分为慢速热解(<1K/s)、中速热解(5~100K/s)、快速热解(500~10⁶K/s)以及闪速热解(>10⁶K/s),慢速热解的主要产物为半焦,而中速、快速及闪速热解主要产物为焦油和可燃气体组分^[23-24]。

2.5 热解气氛

煤热解的基础试验多在惰性气氛下进行,但不同的热解气氛会对热解产物的产率和品质产生影响,张君涛等^[25]在N₂、H₂、CH₄气氛中进行了煤的热解试验,结果表明H₂和CH₄均能显著提升焦油产率,热解温度在600℃以上CH₄可作为供氢体参与自由基的稳定,有利于醇类、脂肪烃、芳香烃以及酚类化合物的产生。高超等^[26]考察了煤在N₂、H₂、CH₄、CO以及CO₂混合气氛下的热解,相较于在N₂气氛,半焦产率下降,轻质焦油产率明显提升。煤在CO₂气氛中热解可发生气化反应,山石泉等^[27]在CO₂气氛中开展了褐煤的热解试验,发现CO₂在600℃以下会抑制煤的热解,在700℃附近开始发生气化反应,反应速率加快,CH₄产率大幅提升。总之,富氢气氛如H₂、CH₄能产生自由基碎片参与自由基的稳定,抑制二次反应发生,有利于焦油的产生;CO₂气氛可引起气化反应,增加气体产物产率,H₂O气氛可参与焦油的重整,提升焦油中轻质组分的含量,改善其品质,气氛对焦油的影响H₂>CH₄>H₂>CO>H₂O>N₂^[28-30],其对半焦和气体的影响相对较小。

2.6 预处理方式

煤自身结构特性以及内部成分决定了其热解特性和产物性质,采用不同的预处理方式将煤的理化性质改变后再对其进行热解,常见的煤预处理方式有酸洗、水热、溶胀、离子液体预处理等^[31]。

2.6.1 酸洗

煤中的金属阳离子可与半焦基体发生交联反应,对焦油的产生不利,通过酸洗可在很大程度上脱除煤中的金属阳离子及灰分,进而改善热解产物品质。Ye等^[32]用HCl、HF酸洗褐煤后开展热解试验,酸洗后的褐煤具有更多的孔结构、表面缺陷以及羧基基团,热解过程中的交联反应明显被抑制,焦油产率及品质显著提升,产率由6.88%升至8.57%。Li等^[33]考察了HCl和HF酸洗褐煤后热解过程中氧的迁移,酸洗后褐煤在热解过程中氧向炭和气体的迁移分别减少3.75%和2.84%,羧基基团更易被释放。酸洗处理还能在很大程度上脱除煤中的灰

分,影响煤的微晶结构。Zhang 等^[34]使用 HCl 和 HNO₃ 预处理烟煤,提高了煤的芳香性,降低了含硫量,使煤的碳原子排列更加有序,但对煤的部分表面官能团活性产生不良影响。酸洗预处理煤成本较高,且会造成设备腐蚀,因此工业化利用较困难。

2.6.2 水热

水热预处理煤不仅能降低煤的保水能力,还能明显改变煤的化学结构。Liu 等^[35]在不同温度下水热预处理褐煤,随着水热温度从 250 ℃ 升到 310 ℃,煤中水分含量从 26.55% 降到 5.27%,O/C 原子比从 0.26 降至 0.17,促进了煤中脂肪结构向芳香结构的转化,水热温度为 250 ℃ 时热解所得焦油产率达到最大值,水热处理减轻了褐煤发生交联反应的程度。Ge 等^[36]发现,水热处理可提高煤阶,提升煤的热稳定性,250~300 ℃,煤的比表面积和孔体积先增大后减小,热解产物中饱和和稳定组分增加,不饱和组分含量降低。采用水热技术预处理选择合适的水热温度是关键,由于不同煤的结构特性具有差异,应针对煤本身特性选择适应的水热温度,水热温度在 250~300 ℃ 为宜。

2.6.3 溶胀

由于煤具有一定的供氢和受氢能力,溶胀预处理即向原煤中添加溶剂,一方面使原煤的体积膨胀,另一方面可破坏煤有机结构中的弱共价键,使煤结构重新排列形成新的氢键。赵渊等^[37]利用洗油、2-甲基萘和喹啉 3 种溶剂对淖毛湖煤进行溶胀处理,

经溶胀处理的煤样中小分子物质被溶出,煤的碳含量均降低了约 6.37%,H、O 元素含量增加,3 种溶剂溶胀分别处理后的煤样热解焦油产率均提升了 10% 以上,气体产率分别增加了 7.1%、12.5% 和 18.8%。并通过抑制交联反应的发生使 H₂ 及 CO 的产率提升,CO₂ 产率降低。Zhu 等^[38]采用吡啶对淖毛湖煤做溶胀处理后进行热解试验,也观察到同样的现象,热解焦油和气体产物产率分别增加了 0.8% 和 1.3%,半焦产率降低了 2%。

2.6.4 离子液体

离子液体预处理煤本质是在煤上负载具有催化活性的离子,在热解过程中起催化作用,同时离子液体还能对煤起到溶胀效果,将离子负载到煤上的方式有离子交换法、浸渍法以及机械混合法。Liang 等^[39]探究了 4 种离子预处理高硫煤对其热解特性的影响,发现经离子液体预处理后,煤大分子结构中的交联键被破坏,煤含硫量降低,焦油产率最高达 24.89%,且轻质焦油占比更大。赵洪宇等^[40]通过浸渍法、离子交换法以及机械混合法将钙、镍离子负载在脱灰煤上,离子交换法负载钙和镍的煤样热解的 H₂ 产率最大,浸渍法负载钙和镍的煤样,CH₄ 产率最高,离子交换法负载金属离子能抑制煤中含氧官能团的分解,不同负载方式对半焦产率的影响不明显。

表 2 为不同预处理方式对煤的理化性质及热解产物的影响。

表 2 不同预处理方式处理煤及其效果

Table 2 Coal pretreatment by different methods and their results

煤种	预处理方式	预处理条件	效果
淮东煤	水热	350 ℃	碱金属 Na、K 的去除率达到 98% 和 82% ^[41]
褐煤	水热	300 ℃	煤的交联结构被破坏,热稳定改善,热解产物中饱和组分增加 ^[36]
褐煤	溶胀	乙醇、正己烷,300 ℃	褐煤的碳含量和热值显著提升,褐煤的羰基碳、羧基碳、氧化脂肪族碳和甲氧基碳的相对比例下降了 20%~30% ^[42]
烟煤	酸洗	HCl、HF 酸洗	热解气体 H ₂ 、CH ₄ 、CO ₂ 、C ₂ H ₄ 等 烃类气体含量增加,轻质焦油产率增加 ^[43]
褐煤	酸洗	HCl、HF 酸洗	酸洗后煤的孔和表面裂纹较多,焦油和热解气 产率提升,焦炭和水的产率降低 ^[32]
神华煤	离子液体	1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (BF ₄)	BF ₄ 破坏了煤结构中的非化学键、 促使弱共价键断裂,提高了油气产率 ^[44]

3 催化热解

焦油品质低、重质组分含量高是煤热解领域亟待解决的关键问题,通过催化热解技术将煤热解挥发分催化提质,将大分子化合物转移到轻焦油或气体产物中受到广泛关注。催化剂是决定煤催化热解效果的主导因素,常用催化剂有分子筛、沸石、过渡

金属氧化物及碱(土)金属氧化物等。

3.1 分子筛/沸石催化

分子筛与沸石催化剂比表面积大、酸性可调以及孔道结构均匀等特点使其具备了优异的催化活性,丰富的微孔、介孔结构以及酸性位点可作为大分子物质断裂和转化的活性中心,促进分解、脱水、脱羧以及脱羰等反应的发生,具有优异的芳构化能力。

Zhao 等^[45]将 HZSM-5 分子筛用硫酸处理后用于原位催化热解褐煤,随着催化剂孔径的增大和中强酸性位点的增加,促进了 H 自由基的生成,抑制了不稳定自由基的二次聚合,提高了热解产物中轻质焦油和 H₂ 的占比,气体总产量最高提升 4.4%,液体产率虽降低 2% 左右,但焦油中单环芳烃含量明显提升,半焦产率基本不变。Ren 等^[46]探究了不同硅铝比的 ZSM-5 催化热解煤,低硅铝比的 ZSM-5 酸度更强,展现出了较强的甲氧基断裂和羟基脱水能力,对轻质芳烃的选择性更高。Wei 等^[47]用经水热和硝酸处理后的 HY 型沸石催化热解煤,得到轻质焦油的产率高达 81.5%,其中轻质芳烃占比 61.1%,且焦油中含氧轻质芳烃的含量比常规焦油降低 4.3 倍。

3.2 过渡金属化合物

用于煤催化热解的过渡金属化合物主要有过渡金属的氯化物、盐类以及氧化物等,过渡金属氯化物及盐类中的金属阳离子可与煤中部分官能团发生反应,对煤的热解特性和产物分布产生影响。Liu 等^[48]通过 TG-FTIR 考察了 ZnCl₂、MnCl₂ 对煤催化热解的影响,二者均可促进脂肪族侧链的断裂,有利于 CH₄ 的产生,但对 CO 产率起负面效果。Wang 等^[49]还发现, MnCl₂、ZnCl₂ 对焦油发生二次裂解反应具有明显的抑制作用, NiCl₂ 催化热解煤可使热解挥发分的产率较原煤直接热解提升 7.3%。过渡金属氧化物具有优异的催化活性, Wang 等^[50]采用 NiO 催化热解煤,催化热解过程中部分 NiO 还原为 Ni 可以促进煤热解挥发分的氧化催化裂化和重整,随着催化剂从 0 增到 9 g,焦油产率从 14.2% 降至 3.6%,但焦油的转化率高达 76%,产生大量的气体产物。

3.3 碱金属化合物

碱金属化合物催化剂主要包含碱金属盐和碱金属氧化物,虽然其对焦油的裂解有促进作用导致其产率下降,但可解决焦油含氧量高的问题。焦油中

轻质芳烃的产率与碱金属或碱土金属的催化作用密切相关,能促使稠环芳烃转化为轻质芳香族碳氢化合物^[51]。Xu 等^[52]用 Na₂CO₃ 催化热解煤时发现其改变了煤的热解途径,促进氨基、酯和醚氧键的形成,通过水解/醇解反应生成更多的苯酚和醇类,促进了化学脱水反应发生,形成更多的烯烃化合物,通过强化脱羧和脱羧反应使 CO 和 CO₂ 浓度增加。CaO 作为一种碱性催化剂也被用于煤的热解中, Wang 等^[53]将煤与牛粪共热解时发现, CaO 能降低煤的热解温度,强化了二者之间的协同作用,使得焦油中苯系化合物的占比更大。

3.4 天然矿石

铁矿石、高岭石、赤泥等天然矿石作为煤热解的催化剂表现出优异的效果^[54]。Song 等^[55]在煤热解过程中用赤铁矿作为催化剂,虽然焦油产率轻微降低,但赤铁矿促进了脂肪族碳氢化合物 C—C 键和 C—H 键的断裂,再经历催化裂解,发生环化、芳构化反应使焦油中沥青组分含量降低 8.88%,赤铁矿中的晶格氧能促进 C—O 键断裂产生大量 CO₂。

赤泥中富含以 Fe₂O₃ 为主的多种金属氧化物, Wang 等^[56]用赤泥作为催化剂催化提质煤的热解产物,得到轻质焦油产率达 7.7%,其中轻质馏分含量占 74%,气体产物产率显著提升,这归因于赤泥中大量 Fe₂O₃ 促进了重质碳氢化合物 C—C 键的断裂。

4 煤热解工艺

根据热载体差异,现有低阶煤热解工艺分为固体热载体工艺、气体热载体工艺和无热载体工艺,具有代表性的有 DG 工艺、浙江大学开发的循环流化床煤分级转化多联产技术、国富炉、COED 工艺、MRF 工艺以及中国科学院过程工程研究所开发的内构件移动床工艺等(表 3)。

表 3 煤热解典型工艺及特点

Table 3 Typical technologies and characteristics of coal pyrolysis

工艺	热载体	优点	缺点
DG 工艺	半焦	传热速率快,能效高,工艺简单	焦油除尘效果差
循环流化床煤分级转化多联产工艺	灰渣	热解产物全组分回收,能效高	辅助设备多,工艺复杂
COED 工艺	烟气	焦油收率高	流程复杂、油气含尘量高
国富炉	煤气	焦油收率高、品质优异、热损失小、操作简单	分离设备过多、物料混合时间长、投资大
MRF 工艺	无	预先干燥、含酚废水少	热效率低、易堵塞
内构件移动床工艺	无	有效避免二次反应,焦油产率高、品质优异	尚未开展工业规模运行

4.1 热载体工艺

根据热载体不同,热载体热解工艺可分为固体

热载体和气体热载体工艺,固体热载体包括陶瓷球、砂子半焦等,高温烟气、煤气常被用作气体热载体。

4.1.1 固体热载体工艺

1) DG 工艺

DG 工艺(图 1)由大连理工大学开发^[57],具有能效高、工艺流程简单等优点,但焦油除尘效果较

差。褐煤被送入混合器后与高温半焦迅速混合换热,再进入反应器内发生热解反应,热解完成后半焦经分离后作为热载体进入反应器,热解挥发分经旋风分离器除尘后冷凝得到焦油^[58]。

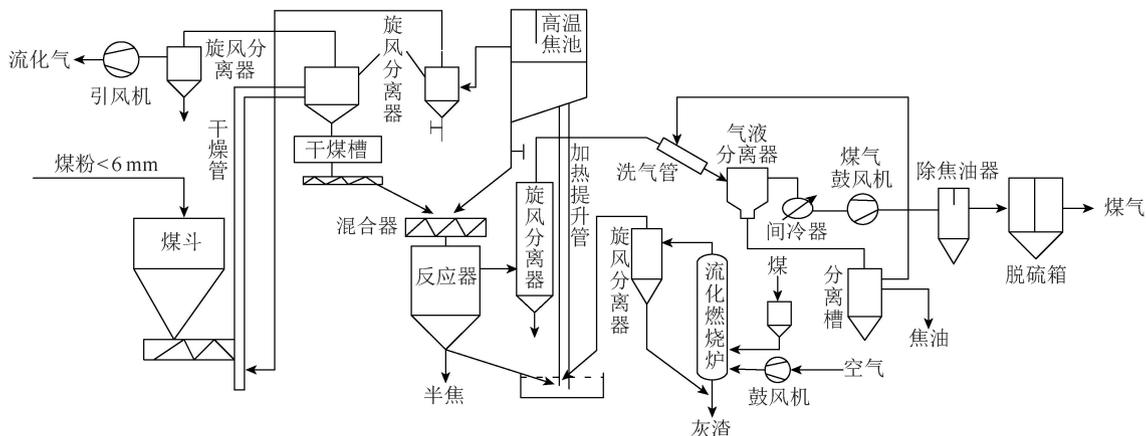


图 1 DG 工艺示意^[57]

Fig.1 Schematic diagram of DG technology^[57]

2) 循环流化床煤分级转化多联产工艺

浙江大学开发了以煤热解为核心的循环流化床煤分级转化多联产工艺(图 2),其热载体为高温循环灰,煤在气化炉内与高温灰渣发生换热而发生热解反应,一部分煤气经净化、冷凝、捕油后作为流化气进入气化炉,另一部分直接出售利用,半焦继续送入循环流化床锅炉燃烧提供气化所需能量^[59]。

对煤种适应性好,煤在低压条件下多段流化床中热解,流化气体与煤、焦混合物的流向相反,该过程中煤温度逐渐升高,第 1 段主要是煤中水分和少部分焦油析出,大部分焦油和热解气在第 2、3 段析出,第 4 段通入 O_2 将部分半焦燃烧,产生高温烟气逆流进入前几段,为系统持续提供热量^[60]。

2) 国富炉

国富炉(图 4)由北京国电富通公司开发并投产运行,其热载体为热解煤产生的煤气,适用于褐煤热解,煤破碎后经干燥后进入热解区,干燥区可脱除煤

4.1.2 气体热载体工艺

1) COED 工艺

COED 工艺流程(图 3)较复杂,但热效率较高,

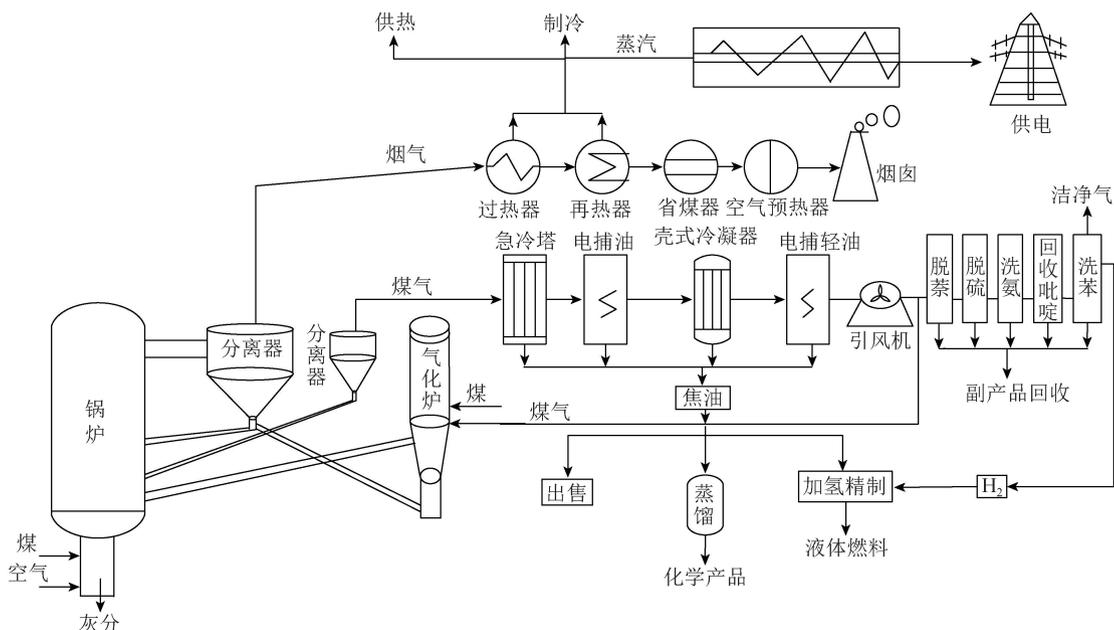


图 2 循环流化床煤分级转化多联产工艺示意

Fig.2 Schematic diagram of graded conversion polygeneration technology of circulating fluidized bed of coal

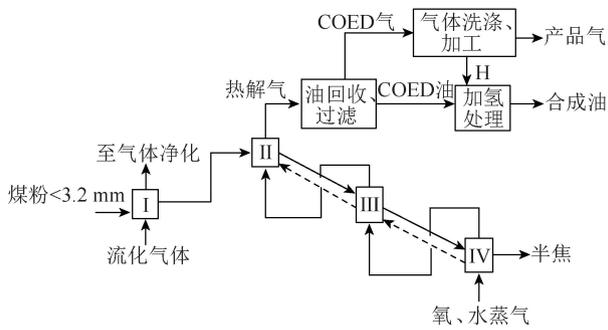


图3 COED工艺示意

Fig.3 Schematic diagram of COED technology

中大部分水,热解段产生的焦油气经旋风除尘、冷凝及净化后收集,焦油产率高、杂质少、能效高^[61]。

4.2 无热载体工艺

4.2.1 MRF工艺

MRF工艺为我国煤炭科学研究总院北京煤化学研究所研发的多段回转炉热解工艺,此工艺对煤种的适应性强,可根据目标产物灵活调整工艺。破碎后的煤在干燥炉中脱水后,进入回转热解炉中发生热解反应,烟气作为热载体不直接与煤接触,而是将回转炉加热间接为煤提供热量,再将产物分离后

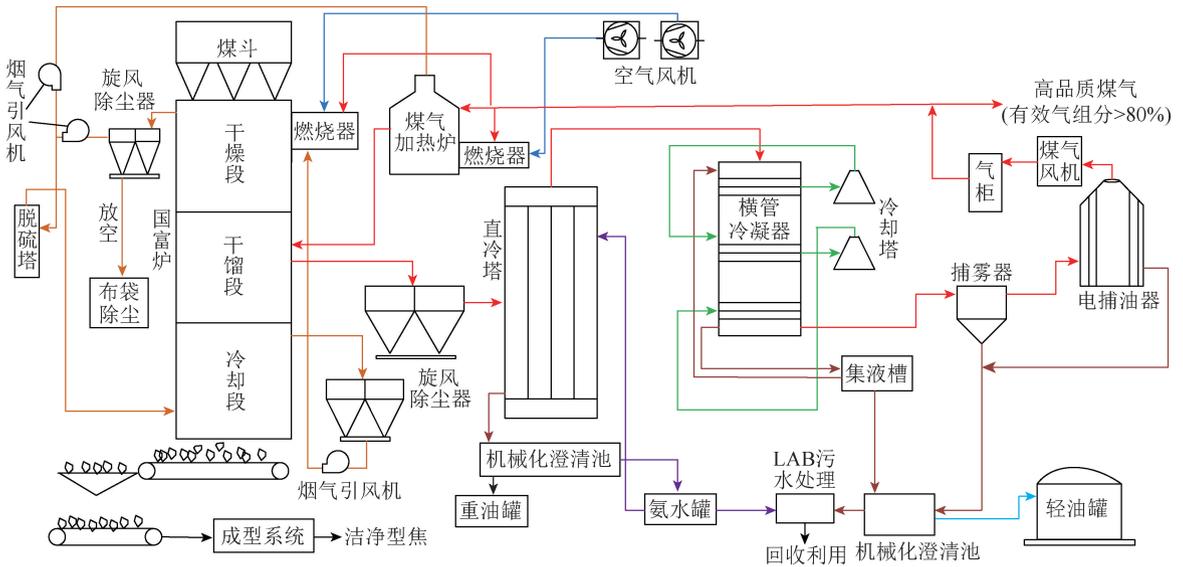


图4 国富炉工艺示意

Fig.4 Schematic diagram of Kunitomi Furnace

得到焦油、煤气与半焦,如图5所示。此工艺产生的含酚废水少,但热效率不高,且易发生堵塞^[58]。

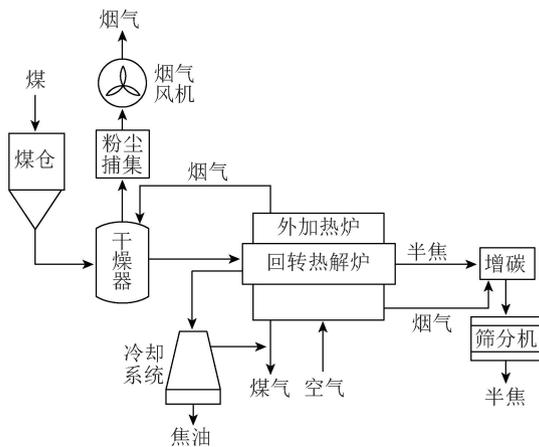


图5 MRF工艺示意

Fig.5 Schematic diagram of MRF technology

4.2.2 内构件移动床热解工艺

内构件移动床热解工艺由中国科学院过程工程研究所研制(图6),该工艺通过反应器的中心位置增加了内构件,加热板强化了煤料与高温器壁的传

热过程,集气通道改变了热解挥发分的流向,使挥发分逸出后不经历高温器壁和半焦,显著减少了挥发物的二次反应,提高了焦油产率和轻质组分含量,中试试验表明焦油产率超过格金收率的80%^[62]。

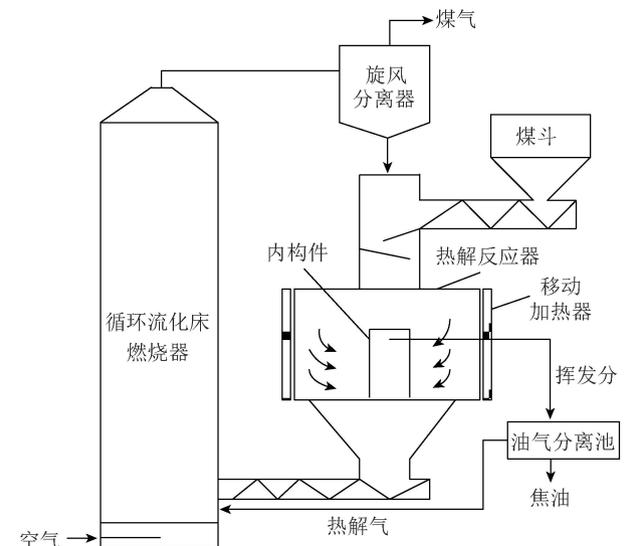


图6 内构件移动床热解工艺示意

Fig.6 Schematic of pyrolysis technology of moving bed with internals

5 结语及展望

本文系统性阐述了低阶煤热解反应机理以及煤阶、粒径、温度、升温速率、热解气氛以及预处理方式对产物特性的影响。结合催化热解对产物定向反应调控的差异,讨论了分子筛、过渡金属化合物、碱金属化合物以及天然矿石催化剂对煤热解的影响。近年来煤热解工艺已经取得了显著成果,但尚面临着诸多问题。基于低阶煤热解工艺的研究现状和最新进展,未来的研究工作重点关注以下方面:

1) 低阶煤的热解行为受不同因素影响显著,但由于热解工艺的差异,即使相同条件煤在不同的反应器内热解特性差异巨大,应加强开展“热解条件-热解反应器-热解工艺”的系统性研究,以得到不同热解反应器及工艺的最佳热解条件,为利用热解技术最大化制备高品质油气产物奠定基础。

2) 催化热解低阶煤已被证明可提升热解产物的品质,但已有研究中催化剂多是分子筛、金属氧化物等,成本较高,同时在复杂工况下的稳定性、抗毒性也未见系统报道,应加强探究此类催化剂的小试、中试等放大催化热解试验研究,同时应进一步开发低品位矿石、废弃矿渣等廉价且具有催化活性的材料作为热解催化剂,达到废弃物资源化利用的目的。

3) 我国低阶煤的储量巨大且分布广泛,同一地区不同种类、不同地区同一种类以及不同地区不同种类低阶煤的理化性质都有差异,导致其热解特性不同。因此,在未来的研究中应进一步开展对不同地区、不同种类低阶煤热解特性的针对性研究,建立我国低阶煤热解特性的数据库,为通过热解技术高值化利用低阶煤提供理论支撑。

参考文献 (References):

[1] 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.
GAO Jinsheng. Coal pyrolysis, coking and coal tar processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

[2] XUE F F, LI D, GUO Y T, et al. Technical progress and the prospect of low-rank coal pyrolysis in China[J]. Energy Technology, 2017, 5(11): 1897-1907.

[3] 刘玉凤, 杨利芳, 郭小梅. 煤热解技术工艺现状[J]. 广州化工, 2020, 48(15): 43-44.
LIU Yufeng, YANG Lifang, GUO Xiaomei. Current situation of coal pyrolysis technology[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(15): 43-44.

[4] 苗青, 郑化安, 张生军, 等. 低温煤热解焦油产率和品质影响因素研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 77-82.
MIAO Qing, ZHENG Huaan, ZHANG Shengjun, et al. Influencing

factors of coal tar yield and quality from low-temperature coal pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 77-82.

[5] 刘振宇. 重质有机资源热解过程中的自由基化学[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018, 45(5): 8-24.
LIU Zhengyu. Radical chemistry in the pyrolysis of heavy organics[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2018, 45(5): 8-24.

[6] SONG H J, LIU G R, ZHANG J Z, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156: 454-460.

[7] GAO M Q, WANG Y L, DONG J, et al. Release behavior and formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis[J]. Chemosphere, 2016, 158: 1-8.

[8] 顾海昕, 唐黎华, 朱子彬, 等. 煤快速加氢热解的研究——煤化程度影响的考察[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(1): 3-5.
GU Haixin, TANG Lihua, ZHU Zibin, et al. Flash hydrolysis of coal; Effect of coal ranks[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1999, 25(1): 3-5.

[9] FU Y, GUO Y H, ZHANG K X. Effect of three different catalysts (KCl, CaO, and Fe₂O₃) on the reactivity and mechanism of low-rank coal pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2015, 30(3): 2428-2433.

[10] ZHU Y N, WEN W, LI Y M, et al. Pyrolysis study of Huainan coal with different particle sizes using TG analysis and online Py-PI-TOF MS[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(1): 405-414.

[11] 陈锦中, 李健, 亢玉红, 等. 不同粒径华亭煤的热解研究[J]. 广东化工, 2016, 43(11): 46-47.
CHEN Jinzhong, LI Jian, KANG Yuhong, et al. Study on pyrolysis of huating coal with different particle sizes[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 43(11): 46-47.

[12] ZHU W K, SONG W L, LIN W G. Effect of the coal particle size on pyrolysis and char reactivity for two types of coal and demineralized coal[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2482-2487.

[13] 王玉丽, 陈水渺, 孙宝林, 等. 粒径和入炉煤水分对白音华褐煤热解特性的影响[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(3): 24-28.
WANG Yuli, CHEN Shuimiao, SUN Baolin, et al. Influence of coal particle size and moisture content on pyrolysis characteristics of Baiyinhu lignite[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(3): 24-28.

[14] CHEN X Y, ZHAO Y, LIU L, et al. Evaluation of chemical structure, pyrolysis reactivity and gaseous products of Shenmu coal of different particle sizes[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 130: 294-304.

[15] 韩德虎, 胡耀青, 王进尚, 等. 煤热解影响因素分析研究[J]. 煤炭技术, 2011, 30(7): 164-166.
HAN Dehu, HU Yaoqing, WANG Jinshang, et al. Study and analysis of influence factors of coal pyrolysis[J]. Coal Technology, 2011, 30(7): 164-166.

[16] 商铁成. 热解温度对低阶煤热解性能影响研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 28-31.
SHANG Tiecheng. Influence of temperature on pyrolysis properties of low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20

- (6):28-31
- [17] 白效言,曲思建,马栋,等. 温度对内旋式移动床热解产物的影响规律研究[J]. 煤炭科学技术,2020,48(8):216-223.
BAI Xiaoyan, QU Sijian, MA Dong, et al. Influence law study of temperature on low rank coal pyrolysis products distribution and quality with inner-rotatory moving bed reactor[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(8):216-223.
- [18] 敦启孟,陈兆辉,皇甫林,等. 温度和停留时间对煤热解挥发分二次反应的影响[J]. 过程工程学报,2018,18(1):140-147.
DUN Qimeng, CHENG Zhaohui, HUANG Pulin, et al. Influences of temperature and residence time on secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(1):140-147.
- [19] XU S P, ZENG X, HAN Z N, et al. Quick pyrolysis of a massive coal sample via rapid infrared heating[J]. Applied Energy, 2019, 242:732-740.
- [20] OKUMURA Y. Effect of heating rate and coal type on the yield of functional tar components[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36(2):2075-2082.
- [21] 解强,梁鼎成,田萌,等. 升温速率对神木煤热解半焦结构性能的影响[J]. 燃料化学学报,2015,43(7):798-805.
XIE Qiang, LIANG Dingcheng, TIAN Meng, et al. Influence of heating rate on structure of chars derived from pyrolysis of Shenmu coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(7):798-805.
- [22] 刘振宇. 煤快速热解制油技术问题的化学反应工程根源:逆向传热与传质[J]. 化工学报,2016,67(1):1-5.
LIU Zhengyu. Origin of common problems in fast coal pyrolysis technologies for tar: The countercurrent flow of heat and volatiles[J]. CIESC Journal, 2016, 67(1):1-5.
- [23] 张健,吴升潇,孔少亮,等. 煤热解影响因素文献综述[J]. 山东化工,2016,45(12):56-57.
ZHANG Jian, WU Shengxiao, KONG Shaoliang, et al. Literature review for coal pyrolysis influencing factors[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(12):56-57.
- [24] 张靖慧. 西部三种煤热解特性研究[D]. 西安:西北大学,2017.
ZHANG Jinghui. Study on pyrolysis characteristics of three kinds of coal in West China[D]. Xi'an: Northwest University, 2017.
- [25] 张君涛,石润坤,牛犇,等. CH₄气氛在煤中低温热解阶段对焦油产率和品质的影响[J]. 煤炭学报,2020,45(4):1-8.
ZHANG Juntao, SHI Runkun, NIU Ben, et al. Effect of CH₄ atmosphere on tar yield and quality in coal pyrolysis at low-medium pyrolysis temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4):1-8.
- [26] 高超,马风云,马空军,等. 热解气氛对煤催化热解焦油品质的影响[J]. 煤炭学报,2015,40(8):1956-1962.
GAO Chao, MA Fengyun, MA Kongjun, et al. Effect of pyrolysis gas on the tar quality from coal catalytic pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(8):1956-1962.
- [27] 山石泉,周志军,匡建平,等. 褐煤在 N₂ 及 CO₂ 气氛下的热解与富氧燃烧特性[J]. 浙江大学学报(工学版),2019,53(9):1826-1834.
SHAN Shiquan, ZHOU Zhijun, KUANG Jianping, et al. Lignite pyrolysis and oxy-fuel combustion characteristics under N₂ and CO₂ atmospheres[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2019, 53(9):1826-1834.
- [28] 陈兆辉,敦启孟,石勇,等. 热解温度和反应气氛对输送床煤快速热解的影响[J]. 化工学报,2017,68(4):1566-1573.
CHEN Zhaohui, DUN Qimeng, SHI Yong, et al. Effects of pyrolysis temperature and atmosphere on rapid coal pyrolysis in transport bed reactor[J]. CIESC Journal, 2017, 68(4):1566-1573.
- [29] HU E F, ZENG X, MA D C, et al. Effect of the moisture content in coal on the pyrolysis behavior in an indirectly heated fixed-bed reactor with internals[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(2):1347-1354.
- [30] 刘源,贺新福,杨伏生,等. 热解温度及气氛变化对神府煤热解产物分布的影响[J]. 煤炭学报,2015,40(S2):497-504.
LIU Yuan, HE Xinfu, YANG Fusheng, et al. Impacts of pyrolysis temperature and atmosphere on product distribution of Shenfu coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S2):497-504.
- [31] 于文浩,雷智平,潘春秀,等. 预处理对褐煤热解行为的影响研究进展[J]. 燃料与化工,2018,49(2):1-3,11.
YU Wenhao, LEI Zhiping, PAN Chunxiu, et al. Study on the influence of pre-treatment to lignite pyrolysis[J]. Fuel & Chemical Processes, 2018, 49(2):1-3, 11.
- [32] YE C P, YANG Z J, LI W Y, et al. Effect of adjusting coal properties on HulunBuir lignite pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156:415-420.
- [33] LI X, H LI H J, WANG R Q, et al. Acid pretreatment effect on oxygen migration during lignite pyrolysis[J]. Fuel, 2020, 262:116650.
- [34] ZHANG L J, LI Z H, YANG Y L, et al. Effect of acid treatment on the characteristics and structures of high-sulfur bituminous coal[J]. Fuel, 2016, 184:418-429.
- [35] LIU S, C ZHAO H Y, LIU X Y, et al. Effect of hydrothermal upgrading on the pyrolysis and gasification characteristics of baiyin-hua lignite and a mechanistic analysis[J]. Fuel, 2020, 276:118081.
- [36] GE L C, FENG H C, XU C, et al. Effect of hydrothermal dewatering on the pyrolysis characteristics of Chinese low-rank coals[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 141:70-78.
- [37] 赵渊,黄黎明,马风云,等. 溶胀对新疆淖毛湖煤样结构组成及热解性能的影响[J]. 过程工程学报,2018,18(1):218-224.
ZHAO Yuan, Huang Liming, MA Fengyun, et al. Effects of swelling on structure, composition and pyrolysis behavior of Xinjiang Naomaohu coal[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(1):218-224.
- [38] ZHU P, LUO A Q, ZHANG F, et al. Effects of extractable compounds on the structure and pyrolysis behaviours of two Xinjiang coal[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 133:128-135.
- [39] LIANG P, QIN X Z, BAI G M, et al. Effects of ionic liquid pre-

- treatment on pyrolysis characteristics of a high-sulfur bituminous coal[J]. *Fuel*, 2019, 258: 116134.
- [40] 赵洪宇,任善普,贾晋炜,等. 钙、镍离子3种不同负载方式对褐煤热解-气化特性影响[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(7): 1660-1669.
- ZHAO Hongyu, REN Shanpu, JIA Jinwei, et al. Effects of calcium and nickel ions by three different load methods on pyrolysis and gasification characteristics of lignite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(7): 1660-1669.
- [41] ZHANG X P, ZHANG C, TAN P, et al. Effects of hydrothermal upgrading on the physicochemical structure and gasification characteristics of Zhundong coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 172: 200-208.
- [42] LIU M, LI J, DUAN Y F. Effects of solvent thermal treatment on the functional groups transformation and pyrolysis kinetics of Indonesian lignite[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 103: 66-72.
- [43] ROETS L, STRYDOM C A, BUNT J R, et al. The effect of acid washing on the pyrolysis products derived from a vitrinite-rich bituminous coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 116: 142-151.
- [44] 耿胜楚,范天博,刘云义. 离子液体[BMI]BF₄在神华煤溶胀预处理中的应用[J]. *煤炭转化*, 2010, 33(2): 35-38.
- GENG Shengchu, FAN Tianbo, LIU Yunyi. Application of Ionic Liquid [BMI]BF₄ in swelling pretreatment of Shenhua coal[J]. *Coal Conversion*, 2010, 33(2): 35-38.
- [45] ZHAO J P, CAO J O, WEI F, et al. Sulfation-acidified HZSM-5 catalyst for in-situ catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics[J]. *Fuel*, 2019, 255: 115784.
- [46] REN X Y, CAO J P, ZHAO X Y, et al. Catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics over ZSM-5: SiO₂/Al₂O₃ ratio effects and mechanism insights[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 139: 22-30.
- [47] WEI B Y, JIN L J, WANG D C, et al. Catalytic upgrading of lignite pyrolysis volatiles over modified HY zeolites[J]. *Fuel*, 2020, 259: 116234.
- [48] LIU L L, KUMAR S, WANG Z H, et al. Catalytic effect of metal chlorides on coal pyrolysis and gasification part I: Combined TG-FTIR study for coal pyrolysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 655: 331-336.
- [49] WANG Z H, TAN J X, HE Y, et al. Catalytic effect of metal chloride additives on the volatile gas release characteristics for high-temperature lignite pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10): 9437-9445.
- [50] WANG D C, JIN L J, WEI B Y, et al. Oxidative catalytic cracking and reforming of coal pyrolysis volatiles over NiO[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6): 6928-6937.
- [51] YAN L J, BAI Y H, KONG X J, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals on the formation of light aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 122: 169-174.
- [52] XU B, LU W Y, SUN Z, et al. High-quality oil and gas from pyrolysis of Powder River Basin coal catalyzed by an environmentally-friendly, inexpensive composite iron-sodium catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 334-344.
- [53] WANG J F, MA M, BAI Y H, et al. Effect of CaO additive on co-pyrolysis behavior of bituminous coal and cow dung[J]. *Fuel*, 2020, 265: 116911.
- [54] HE L, HUI H L, LI S G, et al. Production of light aromatic hydrocarbons by catalytic cracking of coal pyrolysis vapors over natural iron ores[J]. *Fuel*, 2018, 216: 227-232.
- [55] SONG Q, ZHAO H Y, CHANG S Q, et al. Study on the catalytic pyrolysis of coal volatiles over hematite for the production of light tar[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 151: 104927.
- [56] WANG D L, WANG D M, YU J, et al. Role of alkali sodium on the catalytic performance of red mud during coal pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 186: 81-87.
- [57] 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.
- [58] 张顺利,丁力,郭启海,等. 煤热解工艺现状分析[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2014(8): 46-51.
- ZHANG Shunli, DING Li, GUO Qihai, et al. Analysis of coal pyrolysis process (in Chinese) [J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2014(8): 46-51.
- [59] 李超,李广民,夏芝香,等. 50 MW 循环流化床煤炭分级转化多联产技术开发[J/OL]. *洁净煤技术*: 1-12 [2021-02-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20201014.1805.007.html>.
- LI Chao, LI Guangmin, XIA Zhixiang, et al. Development of 50 MW CFB Coal Pyrolysis and Combustion Multi-generation Technology[J]. *Clean Coal Technology*: 1-12 [2021-02-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20201014.1805.007.html>.
- [60] 吴永宽. 国外煤低温蒸馏技术的开发状况与面临的课题[J]. *煤质技术*, 1995(1): 39-45.
- WU Yongkuan. The development of coal low temperature distillation technology abroad and the problems it faces (in Chinese) [J]. *Coal Quality Technology*, 1995(1): 39-45.
- [61] 王立坤. 国富炉低阶煤热解技术在兰炭行业的市场竞争力[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2020(1): 53-56.
- WANG Likun. Market competitiveness of CGPS of kunitomi furnace in semi coke industry[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2020(1): 53-56.
- [62] ZHANG C, WU R C, XU G W. Coal Pyrolysis for high-quality tar in a fixed-bed pyrolyzer enhanced with internals[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 236-244.