



低阶煤的结构特点与热解技术发展概述

Structural Characteristics of Low-rank Coal and its Pyrolysis Technology Development

作者

韩永滨等(中国科学院科技促进发展局北京100864 中国科学院前沿科学与教育局北京100864)

中文关键词

低阶煤, 热解, 战略性先导科技专项

英文关键词

low-rank coal, the strategic priority research programs, pyrolysis

中文摘要

中科院提出的“低阶煤清洁高效梯级利用关键技术与示范”战略性先导科技专项旨在研发以热解为先导的低阶煤高效分级综合利用技术及其示范应用。解决热解相关的关键技术问题是战略先导专项顺利实施的关键。自20世纪70年代以来,世界各国虽在煤热解方面进行了大量研究,取得了重要进展,但仍未实现商业化运行,其主要原因是一些关键科学与技术问题未得到突破。因此,明确煤热解过程中存在的技术问题,提出有效的解决方案,是实现其示范与应用的必由之路。文章从分析低阶煤的化学结构出发,剖析了热解需要突破的关键科学和技术问题,并介绍了中科院所提出的热解技术方案。

英文摘要

The Demonstration of Key Technologies for Clean and Efficient Utilization of Low-rank Coal, one of the Strategic Priority Research Programs carried out by Chinese Academy of Sciences (CAS), has been initiated to develop a new staged-utilization solution of low-rank coal. The pyrolysis of low-rank coal is one of the key technologies and a lot of scientific, technical and engineering challenges need to be addressed. Since the 1970s, many countries have carried out a large number of scientific and technical researches about coal pyrolysis, but there is still not large-scale commercial operation of coal pyrolysis technology. Therefore, it is highly needed to have deep insight into the scientific and technical issues of coal pyrolysis and thereby to achieve innovation ideas in process design and engineering development in order to commercialize the pyrolysis technology of low rank coal. This paper begins with an introduction of the structural characteristics of low-rank coal and a description of the potential difficulties in coal pyrolysis. In turn, the paper presents a simple review on the experienced developments for coal pyrolysis technologies and a highlight of the new process ideas for pyrolysis under development in CAS.

1 引言

煤炭是我国的主要能源,在一次能源结构中占70%左右[1],预计到2015年煤炭消费量仍将占65%左右[2]。在漫长的地质演变过程中,煤炭的形成受多种因素的作用,致使煤炭品种繁多。依据结构和组成不同,煤炭分为褐煤、烟煤和无烟煤3大类,而每大类又分为若干小类,其中烟煤可分为低变质烟煤和中变质烟煤,低变质烟煤也叫次烟煤,与褐煤一起统称为“低阶煤”[3]。煤阶这一概念用来表示煤炭煤化程度的级别。一般情况下,煤埋藏深度增加,其煤化程度增加,碳含量相应增加。低阶煤在我国煤炭储量及产量中占很高比例。中国煤炭地质总局第三次全国煤田预测,我国低阶煤储量占全国已探明煤炭储量的55%以上,达5.612亿吨,其中褐煤占12.7%,低变质烟煤占42.5%(表1)[4];世界能源委员会《世界能源调查2010》数据也显示,我国低阶煤占煤炭储量的比例为46%,其中褐煤为13%,低变质烟煤为33%[5]。低阶煤的化学结构中侧链较多,氢、氧含量较高,结果导致其挥发分含量高、含水高、含氧多、易自燃、热值低。根据低阶煤挥发分及氢含量高的特点,通过分级转化利用,可先获得高附加值的油、气和化学品,再将剩余半焦进行燃烧或气化,实现煤炭资源的梯级利用,从而,一方面提高了煤炭利用的能效,另一方面使难以利用的褐煤得到了有效利用,也可大大减少环境的污染。

表1 我国煤炭资源分类及其性质

煤种	低阶煤			
	褐煤	低变质烟煤	中变质烟煤	无烟煤
比例%	12.68	42.45	27.58	17.28
水分%	20—50	10—20	10—15	2—10
挥发分%	38—65	37—55	10—40	3—5

作者简介

韩永滨 中科院科技促进发展局副局长研究员, 博士。曾在原高新技术研究与发展局从事洁净煤领域科技管理和能源科技政策研究。

E-mail: ybhan@cashq.ac.cn

发热量 kcal/kg	2 000—4 000	约 5 000	5 000—6 000	约 7 000
适宜用途	转化	转化/发电	炼油/发电	气化/发电

2 低阶煤的化学结构[6-9]

从化学角度上讲,煤是由芳环、脂肪链等官能团缩合形成的超大分子聚集体,既含有由无定型碳和灰为主要组成的固体组分(60—80 wt %)、也含有10—40 wt %的由链烷烃、芳香烃和碳氧支链大分子构成的挥发分。但是,现代表征手段无法确定其具体结构,只能从间接数据(如元素分析、红外光谱和X衍射等)或从“破坏性”实验结果推断其可能的结构,并用各种模型来描述,其中最有影响力的是“平均结构单元模型”(average structure unit)和“网络结构模型”(network structure model)。#NL “平均结构单元模型”认为,煤分子是由无数个平均结构单元组成,每个平均结构单元包含3—5个芳环/氢化芳环,这些环状结构以短的脂肪链或者醚桥相连;硫、氮主要以杂环化合物的形式存在,氧以酚和醚的形式存在;煤阶增加,芳香碳比例增加,平均缩合芳香环数增加,氢和氧的含量下降。这种模型尽管直观地展示了煤的结构,并解释其化学反应性能,但无法解释煤的许多其他现象,如煤在有机溶剂中的溶胀和在一些特定溶剂中的高抽提率等现象。图1是比较典型的低阶煤的“平均结构单元模型”[9]。

“网络结构模型”是科学家将高分子物理化学理论逐步应用到煤化学研究当中发展起来的,特点是利用线型或支链型大分子结构来模拟煤的大分子。“网络结构模型”主要有两类,一类是共价键型“网络结构模型”,另一类是非共价键型“网络结构模型”(图2)。共价键型模型假定煤是通过共价键结合、不溶于任何溶剂的巨大网络结构(主结构),但存在一些被“主结构”收容的、溶剂可溶的“低分子量物质(客分子)”的流动相,因此这种模型也称作“两相模型”。非共价键型模型认为,煤分子完全是通过非共价键形成的,非共价键在煤的大分子结构中起着重要的交联作用。在低阶煤中,非共价键主要为离子键和氢键,而高阶煤(无烟煤)则主要为 π - π 相互作用和电荷转移作用,这种结构模型很好地解释了煤在一些特定溶解中表现出的粘弹性、力学性能和溶胀行为。

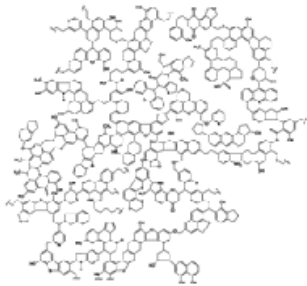


图1 高挥发性烟煤的“平均结构单元模型”

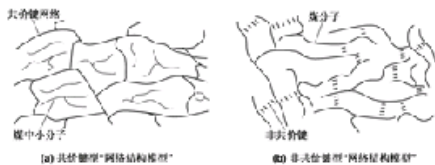


图2 共价键型和非共价键型“网络结构模型”示意图

其他类似的模型还有很多,但没有一种模型可以很好描述煤的化学结构并解释所有发现的实验现象。研究表明,煤化程度增加,芳环缩合度增加,连接在芳环周围的侧链变短、官能团数量减少。如图3所示,低阶煤缩合芳环数较少,含氧官能团较多且含有较多的氧桥;随着煤化程度的提高,结构中的芳环数增加,含氧官能团减少;到无烟煤时,缩合芳环数量达到10个以上,仅含有少量醚氧桥和其他短桥,其结构更加接近于纯碳元素的同素异形体——石墨。

尽管对于煤结构的研究已进行了一个多世纪,然而真正解决的问题并不多,特别是低阶煤的结构由于煤田所在的地域、煤层的深度以及煤炭前处理的方式不同而差异非常大。这种差异也导致了低阶煤综合高效利用的难度加大,特别是热解过程的复杂性大大提高,使得相应的利用成本居高不下。

3 低阶煤的热解[10-12]

如前所述,煤的结构特点决定了低阶煤挥发分高、活性强。由于水分和氧含量高而热值低,直接利用(燃烧或气化)效率低,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。最为科学和常用的方法之一是热解,即“干馏”或“热分解”。热解是指煤在隔绝空气或在惰性气体条件下持续加热至较高温度时,所发生的一系列物理变化和化学反应。在此过程中煤会发生交联键断裂、产物重组和二次反应,最终得到气体(煤气)、液体(焦油)及固体(半焦)等产物。焦油中含有苯、萘、蒽、菲以及目前尚无法人工合成的多种稠环芳香烃类化合物及杂环化合物。与直接燃烧相比,热解实现了煤中不同成分的梯级转化,是一种资源高效综合利用方法,具有减少燃煤造成的环境污染,提高低阶煤资源综合利用价值的优势,可创造显著的经济社会效益。按煤热解温度可分为低温热解(500℃—600℃)、中温热解(650℃—800℃)、高温热解(900℃—1 000℃)和超高温热解(>1 200℃)。为得到高产率的焦油和煤气,低阶煤多采用低温热解路线。除低温热解外,还可以利用加氢热解来提高热解产率,即通过外加氢气来饱和热解产生的自由基,抑制二次反应。

煤的化学结构极其复杂，同时矿物质对热解又有催化作用，导致热解过程中发生许多化学反应，如煤中有机质的裂解、缩聚和重组；裂解产物中轻质部分和裂解残留物的挥发、分解或聚合。从煤的分子结构看，基本结构单元周围的侧链、桥键和官能团等在加热条件下不稳定，是煤结构中的活性组分。在加热过程中，这些单元逐渐裂解，形成气体化合物挥发出去，而缩合芳香核部分则互相缩聚形成固体产品（半焦或焦炭）。煤热解过程前期以裂解反应为主，后期以缩聚反应为主。



图3 不同煤阶的化学典型结构 煤热解技术的发展历史和现状[13-17]

煤热解技术历史悠久，早在19世纪就已出现，当时主要用于制取照明用的灯油和蜡，随后由于电灯的发明，煤热解研究趋于停滞状态。但在第二次世界大战期间，德国由于石油禁运，建立了大型煤热解厂，以煤为原料生产煤焦油，再通过高压加氢制取汽油和柴油。在当时的战争背景下，热解成本并不是考虑的主要因素，但是，随着战后石油开采量大幅增加，煤热解研究受到市场因素的影响再次陷于停滞状态。我国早在1865年9月就由英商在上海苏州河畔建成了中国第一座煤气厂，采用水平式煤热解炉工艺向公共租界供应煤气。随后，繁华的外滩、南京路一带开始启用煤气路灯，取代了早期的煤油灯。直到20世纪50年代，我国很多城市用的煤气还是通过煤热解产生的。

20世纪70年代初期，世界范围的石油危机再度引起了世界各国对煤热解工艺的重视。70年代以后，煤化学基础理论得到了迅速发展，相继出现了各种类型的面向高效率、低成本、适应性强的煤热解工艺，典型的有回转炉、移动床、流化床和气流床热解技术。表2列出了不同热解工艺的技术指标、特点和规模。从表2中可以发现，许多煤热解技术（如美国的ACCP和COED工艺、前苏联的ETCH-175工艺、德国的Lurgi-Ruhrgas工艺，我国煤科院的MRF工艺和大连理工大学的DG工艺等）均已进行了中试或工业示范，但至今未得到大规模应用，其主要原因是这些技术在中试或工业示范过程中遇到了尚未解决的技术问题：如，生成的热解油重质组分多，气固分离困难，含尘多、品质低，加工利用成本过高。

热解油重质组分多引起的另一个致命问题是降低热解气的温度时会造成其凝结粘壁，同时与粉尘混合形成油泥状热解油，堵塞管道，结果导致热解过程不能长时间稳定运行。热解过程形成重质组分较多的原因是：自由基产生速度过快，未有效及时阻断大分子片断的聚合反应，从而形成了高沸点的大分子组分，且这些大分子组分未能在反应器中通过二次反应裂解，进入最终产品。换言之，其原因是自由基大量快速产生但聚合反应未能有效或定向调控，导致大自由基片段聚合形成重质组分，且反应器中发生的二次反应未能有效裂解重质组分。显然，进一步加强对煤分子水平的认识，揭示自由基反应调控机制和反应器中二次反应的调控机制等基础科学问题是热解技术成功与否的关键。

5 煤热解过程的科学问题

煤热解的实质是自由基反应过程，起始于煤结构中的弱共价键解离，包括自由基的产生、聚合、重组、加氢以及这些产物的“二次”反应。提高热解油品质和产率的核心是通过控制煤自由基形成、转移和稳定的定向控制，抑制自由基缩聚形成大分子的可能。具体来讲，主要包括如下几个方面的核心科学问题：

（1）煤结构的识别和描述。在分子水平上识别和描述煤的物理与化学结构参数、煤中各种化学键的存在形态。探索煤中有效组分的结构特征及其在热场中的转化规律，碳、氢、氧键合结构的分布特征及其在热场中的变化，阶段热解产物与其他物质（如煤中其他组分、反应气氛、添加物、催化剂）的相互作用及反应控制理论。

（2）气固条件下的自由基反应控制。从煤中有机大分子结构的微观角度认识和掌握煤热解产品的化学反应规律以及煤热解过程中的一二次反应对产物分布的控制机理，实现煤炭热解过程中碳链断裂与自由基终止定向调控，通过揭示低阶煤特征结构与热解过程物种形成与产物组成的关系，建立调控自由基生成、转移与稳定的方法，实现抑制重质成分生成、提高轻质油气产率的定向转化目标。

（3）热解反应器中的流动、传热、传质和热解反应速率的匹配。煤的热转化过程是包含一系列复杂化学反应的过程，它不仅涉及转化过程中的物理、化学问题，同时还涉及到气-固两相流流动、传热和传质等问题。热解初期大量自由基生成，自由基的稳定速率低于自由基的生成速率，结果因二次反应导致焦油产率和品质下降，因此传质是关键的控制步骤。从反应器的宏观角度认识多相流动、传递和分离等工程基础对热解产物分布的影响，实现热解反应器中的流动、传热、传质和热解反应速率的匹配调控。

（4）热解油气的高效分离与净化技术。煤热解产生的热解气中含有大量的粉尘，必须实施分离才能保证热解产品的品质，因此需要开发高效气固分离设备，在热解气中的焦油冷凝之前分离出固体成分，并防止后续系统的堵塞。同时，开发高效低温热解焦油的捕集和净化技术，为焦油提质精制提供合格的产品。

提出了两种解决思路，一种是通过以快速升温、梯级降温和快速导出为特点的内构件移动床强化热解技术，另一种是以快速热解、快速分离、快速冷却为特点的下行床热解技术。图4列出了中科院提出的热解技术示意图。

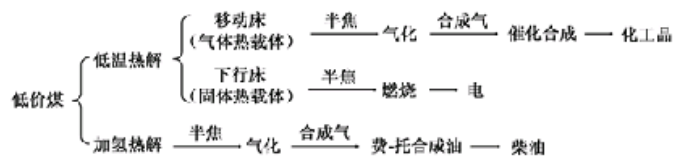


图4 中科院战略性先导科技专项中热解方案示意图

内构件移动床强化热解以热解气为热载体，利用导热板强化传热，通过热解气定向导出热解产物将其引向低温区，避免热解产物在高温区的过度二次反应而降低焦油收率，同时在低温区截留、再分解重组分，增加轻组分，并通过反应器内的颗粒层过滤减少随热解气夹带的颗粒粉尘，显著提高焦油产品品质及产率。该技术的核心在于反应器的创新，一方面使移动床适应包括小颗粒的宽粒度分布物料，另一方面使热解产物在物料层内由高温向低温流动，匹配热解反应的二次裂解过程，生成轻质焦油。专项的目标是在5年内建成煤处理量万吨以上的工业示范装置并形成30万吨以上工业应用设计工艺包，带动煤低温热解制油气产业的发展。

下行床煤热解技术适合与半焦燃烧耦合，热解后的半焦直接导入循环流化床（CFB）锅炉燃烧发电。下行床热解以高温半焦为热载体，具有气固停留时间短、气固径向浓度分布均匀、返混小、实现快速热解等优点，耦合快速分离、快速冷却技术，可望高效率、大规模热解制油气，特别是大规模热解制备富氢合成气。通过开发可实现大规模固固快速混合的技术和新型混合反应器实现快速热解，集成快速高效气-固分离器并最大程度地缩短产物与颗粒的接触时间而实现快速分离、抑制二次反应，以及开发有利于热解气快速冷却的冷凝装置，以快速终止二次反应而实现自由基生成与稳定的平衡匹配调控。专项的目标是在5年内建成3000吨/年的下行床快速热解中试研究装置以及10万吨级煤热解-燃烧耦合的示范工程，实现油气-热电联产的连续运行。

加氢热解技术方案，旨在将低阶煤加氢热解与高温费托合成有机结合，通过利用煤结构特点的多联产和系统强化而提高低阶煤转化的能量利用效率。首先，低阶煤在较温和的条件下部分加氢，转化其富氢挥发份得到一部分轻质油品；加氢热解后的半焦经气化制备合成气，可减少低阶煤直接干燥所需要的能耗；经气化以及FT合成过程中产生的高浓度CO₂和甲烷重整制备的合成气，进入体系循环利用。两部分油品共同处理可得到优质的柴油、航空煤油和石脑油。该工艺系统的能量得到了梯级利用。专项的目标是在五年内建成万吨/年示范装置并稳定运行，形成百万吨级工艺包和能效评价软件，系统能效提升4—6个百分点。

7 结语

低阶煤的结构和特点非常复杂，而且不同地域的低阶煤表现出的特性差异也是千差万别，这给低阶煤的热解和综合利用开发带来了巨大的挑战；低阶煤的热解经过百余年的发展，虽然曾经在特殊的战争背景下有过短期的大规模应用，但是热解产率低、成本高、环境污染严重等问题依然未得到很好的解决，其中还有很多复杂的科学问题和工程问题需要探索。同时，在当前的社会经济发展和环保要求日益提高的大背景下，单纯的依靠包括热解在内的某一项单元技术来解决低阶煤的高效利用问题是不现实的，必须通过将热解技术与燃烧、气化、间接液化等一系列相关技术耦合起来，形成低阶煤利用的系统解决方案，才能真正实现梯级和高效利用。

致谢 感谢中科院过程工程研究所许光文研究员，中科院山西煤炭化学所樊卫斌研究员，中科院国家科学图书馆武汉分馆张军研究员提供的帮助。