

低阶煤与废弃物共热解的研究进展

何选明^{1,2}, 王春霞², 付鹏睿², 王小娟², 陈诚²

(1. 武汉科技大学化工学院, 武汉 430081;

2. 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 简述了低阶煤的利用现状及在煤化工中的应用优势, 系统的介绍了低阶煤分别与污水浮藻、废塑料、废润滑油、废矿物油共热解的研究进展及与瓦斯泥、油页岩、焦炉煤气、合成气共热解的探索与开发。提出了利用低阶煤与各类废弃物在热解时的不同协同效应, 将提高低阶煤的利用效率与废弃物的再利用有机结合, 可望在节能减排, 变废为宝的前提下, 显著提高热解产物产率, 改善热解产物品质。

关键词: 低阶煤; 废弃物; 共热解; 协同效应

中图分类号: TQ520.5 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2014)01-0025-05

SURVEY OF CO-PYROLYSIS OF RANK COAL AND WASTE

HE Xu-ming^{1,2}, WANG Chuan-xia², FU Peng-rui², WANG Xiao-juan², CHEN Cheng²

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Coal Conversion and New Carbon Materials Key Laboratory, Wuhan 430081, China)

Abstract: The present utilization state of low rank coal and its advance in chemical field were surveyed in this paper. The co-pyrolysis of low rank coal and floating algae, waste plastics, waste lubricating oil, waste mineral oil were generalized systematically. The development and exploitation of co-pyrolysis of low rank coal and gas mud, oil shale, coke oven gas, synthesis gas also were summarized. Proposed that the different synergies between low rank coal and each kind of waste during co-pyrolysis process should be full used. To organically combine the improvement of use efficiency of low rank coal and recycling of waste. It will be benefit to energy saving, emission reduction and the transformation from waste to valuable material, while dramatically increase the yield of pyrolysis products and improve the quality of pyrolysis products.

Keywords: low rank coal; waste; co-pyrolysis; synergy

低阶煤主要是指黏结性差、煤化度低的煤, 常见的有褐煤、泥炭、长焰煤、风化煤等。我国低阶煤资源丰富, 占我国已探明煤炭总量的 55% 以上^[1]。现阶段低阶煤的主要利用方式是直接燃烧发电, 这种利用方式虽然在操作上简单易行, 但是造成了能源、设备等的极大浪费。另外, 低阶煤燃烧后会产生 SO_x、CO 和 NO_x 等对大气造成严重污染,

使生态环境恶化的有害气体。低阶煤的特点是热值低, 水分和灰分含量高, 因此应该尽量减少低阶煤的直接燃烧, 代之以高效洁净的方式利用低阶煤。

1 低阶煤在煤化工中的应用优势

(1) 低阶煤的储量大, 开采成本低。特别是褐煤, 大部分褐煤的煤田埋藏不深, 可以用斜井、平

硃开采,有时还可采用露天开采^[2]。由于低阶煤易自燃、易风化、难储存、难运输;灰分、全水分含量、挥发分含量高;热稳定性差^[3],其价格只有烟煤、无烟煤的25%~50%,因此利用低阶煤来发展煤化工具有显著的优势。

(2)低阶煤中的有害杂质含量低。在煤的热解、气化、储运等利用转化过程中,硫、氮和重金属都是有害杂质元素^[4]。与其他煤种相比,低阶煤中的有害杂质如硫、氮及重金属的含量相对较低^[5]。

(3)低阶煤的反应活性高。低阶煤几乎都是年轻的煤种,大部分黏结性很低,而反应活性很高。这一特征决定了低阶煤很适合进行能源转换和就近加工利用。现阶段,低阶煤的主要加工技术有热解、气化、化学转化和燃烧^[6]。

2 低阶煤与废弃物共热解

低阶煤的热解是指低阶煤的干馏或是低阶煤的焦化。它是指在隔绝空气的条件下对低阶煤进行加热得到液体产物、焦炭或半焦及煤气的过程。根据加热的最终温度,低阶煤的热解分为三类:高温(高于900℃~1000℃)热解、中温(700℃~900℃)热解、低温(500℃~700℃)热解^[7]。

2.1 低阶煤与污水浮藻共热解

污水浮藻是生长在富营养化的淡水和海水中的一类水浮游生植物,常见的有蓝藻、微藻、衣藻等。浮藻的种类很丰富,分布广泛^[11],这些藻类的繁殖速度很快,容易引起水华,恶化水质,堵塞河道。

低阶煤有较高的H/C,单独热解后虽然可以得到含有高附加值组分的焦油,但其中重质组分较多,要使之轻质化需要昂贵的供氢原料。生物质中富氢,将低阶煤与生物质一起热解可以解决这一难题。

何选明等^[8]将浮萍与长焰煤以不同的比例混合后共热解。结果显示,当浮萍的添加量为40%时,煤焦油的产率比低阶煤单独热解时上升了约10%;煤焦油直链烷烃由长焰煤单独热解时所得焦油中的40.6%增加到43.2%;苄由2.3%增加到5.7%;酚由3.2%增加到10.2%。由此可见,浮萍的添加不仅使煤焦油得以轻质化,还提高了煤焦油的产率,并且使煤焦油中的高附加值组分如苄、酚、萘及它们的化合物等得以富集。

Supachita Krerkkaiwan 等^[9]将次烟煤与稻草、

及合欢木在下落管固定床反应器中共热解。结果表明,与次烟煤及生物质单独热解相比,生物质的添加在增加气体产量、降低焦炭和焦油产量方面有显著的效应。这种现象一方面是由于在热解过程中生物质中的OH和H自由基向次烟煤中迁移,另一方面生物质在热解时释放的K元素起到了催化剂的作用,促使了次烟煤与生物质在热解过程中的协同作用的产生。

H. Haykiri-Acma 等^[10]将榛子壳与不同阶的煤共热解发现:添加榛子壳后各种煤的热解速率都有所增大,另外褐煤、泥炭的焦炭产量增加,烟煤和无烟煤的焦炭产量未发生显著的变化。由此可知,在热解过程中,生物质的添加起到了一定程度的促进作用,生物质和低阶煤在热解时存在协同效应。

与其它生物质相比,污水浮藻不仅产量高,而且固定CO₂的能力也很强^[12]。另外,水生藻类具有更高的H/C,能更好的作为低阶煤热解时的供氢原料。因此,无论是从经济性、高效性、还是环保性等方面来评价,用污水浮藻与低阶煤共热解具有重大意义。

2.2 低阶煤与工业废弃物共热解

2.2.1 低阶煤与废塑料共热解

Junqing Cai 等^[13]将挥发分含量低的煤与低密度聚乙烯废塑料在氮气气氛中共热解,经热重分析发现:废塑料的热解温度区间为438℃~521℃,煤的热解温度区间为174℃~710℃,两者热解温度重叠区有利于塑料中的氢向煤中转移。煤与废塑料高温区的热解过程中存在协同作用,通过分析知在高温重叠区煤中的自由基向塑料中转移,参与塑料的热解过程。Sumedha Sharma 等^[14]将煤与低密度聚乙烯在氩气气氛中共热解,对其进行动力学研究发现:聚乙烯的添加不仅提高了煤和聚乙烯的热解转化率,而且与它们各自单独热解相比,反应级数有所下降。另外,通过相加性定律计算得出,在低温区共热解转化率的实验值比聚乙烯与煤单独热解的理论值之和低,而在高温区共热解转化率的实验值比理论值高。

V. Kríz 等^[15]将烟煤与废塑料混合后进行两段热解研究其产物中的氢含量的变化,结果发现,废塑料的添加对热解产物的氢含量具有显著的影响。经两段热解后,被束缚在聚合链中的氢几乎全部得以释放并转移到气相中。热解气中的氢含量

有大幅增加,可达 80%以上。另外,将烟煤与废塑料共热解后得到的固体产物进行气化,经检测发现气化后的气体中氢含量达 58%,并且此气体还含有易脱除成分 CO_2 近 20%,经过脱 CO_2 处理后,气体中氢的含量可达到 70%以上。这对于制取富氢煤气具有重要的意义。

低阶煤的挥发分含量高,热解后会产生更多的煤气。基于以上的研究,如果将低阶煤与废塑料按适当的比例混合后共热解,将其应用于以制取以气体为目标产物的实验中得到的热解气收率更高,品质更好。

2.2.2 低阶煤与废润滑油共热解

M.-J. Lazaro 等^[16]将煤与废润滑油共热解,用 GC-MS 检测共热解后的焦油发现:与废润滑油单独热解相比,煤与废润滑油混合物共热解产生的焦油组分比与煤单独热解更具相似性。因为煤单独热解后产生的焦油中含有酚类化合物,废润滑油单独热解产生的焦油不含酚类化合物,煤与废润滑油混合后热解产生的焦油含有酚类化合物。这表明,氢含量更为丰富的废润滑油在混合物热解的过程中充当了煤热解产品的供氢剂。比较共热解和煤、废润滑油单独热解后产生的焦油组分发现:共热解比单独热解更有利于煤焦油中高价值组分的富集。另外,在热解的过程中富氢的废润滑油对氢化煤中含量相对较高的芳香族化合物是很有利的。相对于煤的单独热解,废润滑油的添加使得热解过程中的小分子化合物增多了,酚类化合物减少了。

2.2.3 煤与废矿物油共热解

M.J. La'zaro 等^[17]将煤浆与废矿物油在流化床连续反应器中共热解,用 GC 和 GC-MS 分别对其共热解后的固体产物和液体产物进行检测后发现:与煤单独热解相比,废矿物油加入后,热解产物的品质都有了明显的改善,尤其是气体中甲烷、乙烯、及丙烯的含量明显增加了;焦油中的苯、甲苯、二甲苯的含量也有所增加。将煤浆与废矿物油共热解产物产率的实验值与煤及废矿物油单独热解产物产率的理论值之和进行比较,认为实验值多出理论值的那部分为煤与废矿物油在共热解时协同效应作用的结果。

实验还发现,相对于煤的单独热解,共热解中协同效应使焦炭的产率增加了而热解气的产率下降了。但是热解气中甲烷、乙烷、乙烯的相对含量

却增加了,只是 $\text{C}_4\text{-C}_6$ 组分的相对含量有所下降。从焦油方面来看,除了甲苯、烷基苯类化合物、石脑油及碳一化合物外,其他组分的含量几乎都有所下降。另外经分析发现,这些混合物组分相互作用的剧烈程度与他们在反应器中的接触时间密切相关。如果煤颗粒在连续反应器中的平均停留时间太低就会降低气相中煤热解产生的挥发分与废矿物油热解产生的挥发分相互作用的机率,从而减弱了煤与废矿物油共热解时的协同作用。

另一方面,废矿物油的添加对热解产物中金属元素的分布也有影响。废矿物油中的 Cr、Pb 及 Ni 的含量是很高的,但对共热解后产生的热解油进行检测却发现除了 Cr 外其他金属元素的含量都比废矿物油单独热解产生的热解油中的金属元素含量低,但是共热解产生的焦炭中的金属元素含量比煤单独热解产生的焦炭中的金属元素含量高。在煤浆与废矿物油的共热解产生的热解液中,Pb、V 和 Cu 的含量显著减少,尤其是 Pb,其减少量几乎为 100%。这表明共热解过程中形成的焦炭对煤及废矿物油中的金属元素具有吸附作用。

总之,相对于煤的单独热解,废矿物油的添加不仅增大了热解产物热解气、焦油的收率,还增加了热解气中轻质组分的相对含量,提高了热解气的热值;另一方面通过共热解 Pb 等重金属元素向焦炭中富集,降低了焦油中金属元素的含量,对于提高煤焦油的品质颇具意义。

3 低阶煤与其它物质共热解

3.1 焦炉煤气与瓦斯泥共热解

瓦斯泥是高炉炼铁的废弃物,它分为一次除尘瓦斯泥和二次除尘瓦斯泥。铁矿中的 Pb、Zn 等杂质在炼铁时被还原,在高温下被气化,与溶剂、焦炭、矿石等细小的微粒粉尘一起被煤气带出,在高炉外被煤气除尘装置捕获。煤气除尘分为干式和湿式两段除尘,干式处理得到的细微粒被称作瓦斯灰或轻灰、高炉灰,湿式处理得到的物质经沉淀后形成的污泥被称之为瓦斯泥。

瓦斯泥中的主要含有 C、 Fe_2O_3 、CaO、MgO、 SiO_2 等^[18],将瓦斯泥与低阶煤共热解。瓦斯泥中的 Fe_2O_3 、CaO 能对低阶煤的热解具有催化作用,促使共热解得到的焦油中的稠环芳烃等大分子物质进一步裂解,从而增大热解气的收率,同时能使热解气中 CO 、 CH_4 、 H_2 等小分子组分含量升高,热解

气的热值也随之增大。因此,瓦斯泥与低阶煤共热解对获得高产率、高热值的煤气具有重要的研究意义。

3.2 低阶煤与油页岩共热解

油页岩是一种腐泥煤,它的另一名称是油母页岩,它是来自低等动物和植物中的有机成分经腐蚀后沉淀而形成的。油页岩热解产物中的 H/C 与石油的很接近,可以考虑将其作为匮乏的石油资源的理想替代能源^[19]。中国的油页岩资源非常的丰富,探明储量为 32 亿 t,以现阶段的开发技术从油页岩中萃取液态油类物质所需成本相对较高,不具经济性^[20]。目前油页岩资源未能得到有效的利用,它主要用于热解制页岩油及作为燃料来产热和发电,造成了油页岩资源的严重浪费,从油页岩中而油页岩的灰分含量高,有机质含量低,这使得它的深加工和梯级利用相对困难。

Miao Zhenyong 等^[20]将油页岩与不同等级的煤共热解发现共热解过程中存在协同作用。煤为油页岩的热解提供了氢,共热解后焦油的产率增加了,焦油中高附加值组分的含量也增大了。宋永辉等^[19]将油页岩与低变质煤以不同的比例混合后热解发现:随着煤的配比的增大,焦油产率上升。热解气中 CH₄、CO、H₂ 的含量增大。焦油中酚类及芳香烃含量增大,烷烃、烯烃含量减少。何德明^[21]将褐煤与油页岩共热解发现有显著的协同效应,焦油中水的含量减少了 19%,油的含量增加了 22%。

3.3 低阶煤与焦炉煤气共热解

焦炉煤气中的 CH₄、H₂ 的含量非常高可达 90%,如果将煤焦炉煤气与低阶煤共热解不仅可以获得廉价的氢源,还可以降低焦炉煤气的处理、氢气分离所需投资、设备费用。另外,焦炉煤气与低阶煤共热解产生的热解气产量和热值高,甲烷的含量高。共热解后产生的半焦中硫的含量低,可直接将此半焦用于配煤炼焦。不过焦炉煤气中的 CH₄ 对共热解过程具有双重效应,CH₄ 一方面有利于增大焦油的收率,改善油品,是焦油中轻质组分含量增加。但另一方面,CH₄ 对共热解过程具有抑制作用,它会使得无用的热解水含量增加。

3.4 低阶煤与合成气共热解

合成气中的主要组分是 H₂ 和 CO,相对于氢气分压相同的加氢热解而言,来自合成气的 CO 对 PCX(PCX 为酚、甲酚、二甲苯的简称)的生成

更有利。另外 CO 能对 PCX 进一步分解成 BTX(BTX 为苯、甲苯、二甲苯的简称)和 CO 起到抑制作用。因此,将低阶煤与合成气共热解在改善油品、提高焦油的收率和总的转化率方面具有重要的意义。

4 结语

我国的低阶煤资源丰富,但是由于低阶煤的煤化度低,灰分含量高,难以高效的单独利用。本文着力对低阶煤与各类废弃物共热解进行深入研究,理清了不同废弃物的添加对共热解过程及热解产物产生的不同影响。有望根据对不同目标产物的需要,利用低阶煤与不同废弃物的各种协同效应来添加相应的废弃物以提高热解气、焦炭、焦油的收率,显著改善共热解产物的质量。因此,探索和研究低阶煤与废弃物共热解不仅可以实现低阶煤的高效利用,同时对废弃物的环境友好化处理,低成本回收再利用,变废为宝等方面具有重要意义。可以说低阶煤与废弃物共热解是对低阶煤和各类废弃物一种双赢的处理利用方式,对节能减排意义重大。

参考文献

- [1] 姜克隽,胡秀莲,庄幸等. 中国 2050 年的能源需求与 CO₂ 排放情景[J]. 气候变化研究进展,2008, 4(5): 296.
- [2] 文兵. 论述褐煤的化工技术及应用 [J]. 中国新技术新产品, 2012, 22(1):155-156.
- [3] 程守云, 闫铁雷. 国内低阶煤干燥技术的工业应用新进展[J]. 广州化工,2008, 40(16):25-32.
- [4] 何选明,王世杰,伍林等.煤化学[M].北京:冶金工业出版社, 2010:49.
- [5] Jianglong Yu, Arash Tahmasebi, Yanna Han, et al. A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 9-20.
- [6] 王建国,赵晓红. 低阶煤清洁高效梯级利用关键技术与示范[J]. 中国科学院战略性先导科技专项, 2012, 27(3):382-388.
- [7] 米治平,王宁波.煤炭低温干馏技术现状及发展趋势[J].转化利用,2010,16(2):33-37.
- [8] 何选明,潘叶,陈康等. 生物质与低阶煤低温共热解转化研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(4): 11-15.
- [9] Supachita Krerkkaiwan, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 115: 11-18.
- [10] H. Haykiri-Acma, S. Yaman. Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis[J]. Renewable Energy, 2010,

35(1): 288-292.

[11] 庞通, 刘建国, 林伟等. 藻类生物燃料乙醇制备的研究进展[J]. 渔业现代化, 2012, 39(5): 63-71.

[12] Michael A, Borowitzka. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, and fermenters [J]. Progress in Industrial Microbiology, 1999, 35: 313-321.

[13] Junqing Cai, Yiping Wang, Limin Zhou, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(1): 21-27.

[14] S. Sharma, A.K. Ghoshal. Study of kinetics of co-pyrolysis of coal and waste LDPE blends under argon atmosphere[J]. Fuel, 2010, 89: 3943-3951.

[15] V. Kriz, O. Bicakova. Hydrogen from the two-stage pyrolysis of bituminous coal/waste plastics mixtures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(15): 9014-9022.

[16] M.-J. Lazaro, R. Moliner, I. Suelves, et al. Characterisation of tars from the co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal[J]. Fuel, 2001,80(2):179-194.

[17] M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves. Co-pyrolysis of a mineral waste oil/coal slurry in a continuous-mode fluidized bed reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002,65(2): 239-252.

[18] 王家胜, 张景宜, 李贵顺等. 高炉瓦斯泥自还原反应试验研究[J]. 河南冶金, 2011, 19(4): 9-11.

[19] 宋永辉, 折建梅, 兰新哲等. 微波场中低变质煤与油页岩的热解[J]. 煤炭转化, 2012,35(2):22-26.

[20] Miao Zhenyong, Wu Guoguang, Li Ping et al. Investigation into co-pyrolysis characteristics of oil shale and coal [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22: 245-249

[21] 何德民.煤、油页岩热解与共热解研究[D].大连:大连理工大学, 2006.

(上接第 21 页)

要突破的瓶颈, 随着国家绿色低碳战略的日渐形成, 之前不被人重视的沼气脱硫市场的面纱渐被掀起, 一个总规模 500 亿以上新行业即将进入快速发展期。

传统的沼气脱硫工艺已很难满足要求, 新兴的生脱硫技术主要为国外所掌握, 且受限于微生物的活性, 很难满足高负荷变化的厌氧工艺。为解决以上问题, 研究人员在传统的湿法脱硫技术基础上进行了创新和改良, 使湿法脱硫技术重新焕发了生机, 一些工艺已显示出广阔的市场应用前景, 尤其以三氯化铁吸收-电化学再生脱硫法和谢尔-帕克 (Shell-Paques) 脱硫技术最为先进和可靠, 可在充分保证净化效率的同时, 实现硫磺资源的回收。其中三氯化铁吸收-电化学再生脱硫法可将硫化氢转化为硫磺和氢气, 可同时实现其他工艺所不能实现的能源化和资源化。相信随着生产性试验的进一步深入, 沼气脱硫将不再成为难题。

参考文献

[1] Sosuke Nishimura, Motoyuki Yoda. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber [J]. War Sci, 1997(36): 149-356.

[2] Syed M A., Hemhaw P.F. Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur [J]. Water Research, 2003, 37: 1932-1938.

[3] Jackso Yu. An Advanced Method of Hydrogen Sulfide Removal from Biogas [J]. Sci Industr Res, 1998, 16: 98-103.

[4] 胡明成, 龙腾瑞等. 沼气脱硫技术研究新进展 [J]. 中国沼气, 2005, 23(1): 17-20.

[5] 郑民纲. 我国湿式脱硫技术介绍 [J]. 煤气与热力, 1982, 2(2): 11-13.

[6] Jackso Yu. An Advanced Method of Hydrogen Sulfide Removal from Biogas [J]. Sci Industr Res, 1998, (16c): 98-103.

[7] Rui Wang. Investigation of a New Liquid Redox Method for H₂S Removal and Sulfur Recovery with Heteropoly Compound [J]. Separation and Purification Technology, 2003, (31) 111-121.

[8] 水田进, 饭田博. 硫化水素 N 处理 H 与水素制造. Petrotech (日), 1990, 13(4): 299.

[9] Noguchi H., et al.. Method for Disposal of Hydrogen Sulfide with Sulfur Recovery [P]. JP 1996, 7(3): 36-42.

[10] 鄂利海, 周定, 等. 电化学间接氧化法处理 H₂S 气体的研究 [J]. 化工环保, 2001, 12(1): 6-11.