



解耦热化学转化 基础与技术

许光文 高士秋 余剑 曾玺 著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

解耦热化学转化 基础与技术

许光文 高士秋 余剑 曾玺 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

热化学转化是利用煤、生物质、废弃物等各种含碳燃料生产能源、燃油、化学品的主要技术方法,其宏观上表现为热解、气化、燃烧等任何燃料热化学转化过程,实质上包含了众多相互耦合、相互作用的化学反应。通过解除某些热化学反应间的耦合,即反应“解耦”,可实现对特定反应间相互作用的强化、抑制或利用,可创新煤、生物质等燃料的热转化技术与工艺。本书对燃料热化学转化过程的反应解耦原理、方法和应用进行了较详细的论述和分析,总结了反应解耦思想方法的发展和针对煤、生物质形成的几种典型解耦热转化技术的原理、基础研究和技术开发成果,如拔头多联产、双流化床气化、低焦油两段气化、低 NO_x 解耦燃烧,以及利用微型流化床的等温微分反应分析等。

本书采用的方法与理论创新性明显,基础与技术紧密结合,内容丰富、实用性强,可作为能源、化工、热工、环境等领域学生、研究人员和工程师的参考材料和教科书,为其开阔创新思路、构建创新方法提供有价值的借鉴和参考。

图书在版编目(CIP)数据

解耦热化学转化基础与技术/许光文等著. —北京:科学出版社,2016
ISBN 978-7-03-047341-7

I. ①解… II. ①许… III. ①热化学-研究 IV. ①O642.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 028366 号

责任编辑:陈 婕 / 责任校对:桂伟利
责任印制:肖 兴 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016年3月第一次印刷 印张:43 插面:4

字数:850 000

定价:265.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

燃料热化学转化,又称燃料热转化,是利用煤炭、石油、天然气、生物质、有机废弃物等碳氢基燃料的主要技术途径,表现表现为燃烧、气化、热解/碳化、重整/裂解等不同的转化过程,如锅炉、气化炉、焦炉和延迟焦化炉分别代表典型的燃烧、气化、热解和裂解过程。在化学本质上,热转化泛指在热的作用下,有时借助催化作用,使碳氢基燃料的化学结构发生断裂而生成较小分子产物,并同时发生能量转移的物质分子转变过程。因此,表现不同的热转化过程蕴含了类似的化学过程。在这一化学过程中,碳氢基燃料分子在不同温度、不同反应气氛的作用下发生一系列化学反应,如燃料大分子本身热解、热解生成的固体产物半焦气化、热解气相产品进一步裂解/重整、较大分子热裂解产物重聚和二次裂解、气固可燃产物与反应气氛中氧作用发生燃烧、气相产物水蒸气变换等。通过这些反应使转化过程中的不同中间产物及最终产物相互关联,不但互为反应物、生成物或提供反应热,而且有的中间产物和最终产物还对发生于其他中间及最终产物的化学反应产生催化或抑制作用。同时,燃料热转化过程中的众多化学反应首尾相连、分阶段进行,反应进程苛刻度与反应温度紧密相关。例如,燃料在热作用下必然首先发生燃料脱水干燥,进而燃料脱除挥发分即燃料热解,再次才可能发生半焦气化、热解气相产品裂解和重整等反应。因此,在燃烧、气化、热解、裂解等宏观热转化过程中发生了类似的一系列化学反应,这些反应通过对温度等反应条件的依存性链接形成燃料热转化的反应链,同时通过中间及最终产物与反应间相互作用,形成复杂的燃料热转化反应网络。该反应链和反应网络中发生的各种相互作用,有的促进宏观转化进程、提高转化效率和降低污染物排放,有的则可能阻碍反应进行、消耗高价值产物组分并增加污染物排放。因此,优化燃料热转化过程中的反应链关系、调控反应网络中发生的中间及最终产物对转化过程中各种化学反应及物理变化的作用,可为优化热转化过程效率、调控产品品质与价值、抑制污染物排放提供本质性方法和途径。

以燃烧、气化、热解/碳化、裂解等为代表的现有典型热转化过程通常通过唯一的进料、反应器和排料而实现,使得转化过程发生的所有化学反应耦合在同一时空进行。因此,燃料热转化各阶段发生的各种化学反应完全耦合,使得反应链的各反应自然首尾相连,中间及最终产物对各化学反应的促进或抑制作用完全混合,无法针对任何单一阶段的反应、单个或几个反应间的相互作用进行调控,以实现对整个转化过程的优化;也极大地限制了对转化效率、转化过程污染物排放以及转化过程

对燃料适应性等方面的提升。实质上,热转化过程发生的燃料热解或裂解、半焦化、各种可燃物燃烧等反应的产物代表了对原始燃料中不同组分的分别转化,其产物具有不同的利用价值。例如,燃料热解/裂解代表了提取燃料中富氢组分的反应,利用该反应的转化过程可以生产富氢燃气和热解液体(如煤焦油)产品。利用这种富氢气体制备甲烷合成气(SNG)、化肥等要求高含氢原料气的下游能源及化工产品比基于完全气化生产的合成气原料可明显提高产品的生产效率,减少生产过程能量消耗。而热解/裂解反应的液体产品,如煤焦油、渣油裂解油则是生产高价值含芳香环的化学品和燃料油的原料。如果热转化过程将燃料热解、半焦化、可燃物燃烧等反应完全耦合,则无法分别利用不同化学反应所产生的产物,难以同时实现燃料热转化过程的高效率化和高价值化。

解耦思想与方法广泛存在于电子、自控、社会经济等领域,以消除系统中各子过程、零部件间的关联和协同变化。在社会经济学领域,目前的工作热点就是研究实现经济增长与资源消耗增加、环境污染加剧之间的解耦方法和模式。以优化调控燃料热转化过程涉及的复杂化学网络中发生的中间及最终产物与各化学反应之间的相互作用为目的,我们提出了应用于燃料热化学转化领域的解耦思想并归纳了实施解耦的基本方法或模式,即通过断裂反应网络中的某种链接关系而分离相互关联和作用的化学反应,进而对被分离的化学反应通过“隔离”和“分级”两种模式进行重组。这里的“隔离”和“分级”是指对化学反应的隔离和分级,不同于在燃料热转化技术领域已经普遍认知的针对燃料、反应剂等物质向反应器的隔离或分级供给,如燃料燃烧、气化中普遍采用的“燃料分级”和“氧气/空气分级”等。因此,燃料热转化中的解耦指“反应解耦”,必须以把握其复杂反应网络中发生的中间及最终产物与各化学反应间的相互作用规律为化学基础,以强化有益的、抑制无益的相互作用为目标,通过在反应网络中打断某个或某些反应与其他反应之间的链接关系,根据调控相互作用实现的解耦效果,按照隔离或分级两种模式而重新组合被解耦的化学反应,对应形成被通常称为“双床转化”和“分级转化”的两类解耦热转化技术。这里,双床转化也包括利用两个以上反应器的多床转化技术。解耦热转化技术可促成诸多技术升级效果,包括热转化过程的联产、提高产品品质、降低污染物排放、减少过程消耗、提高转化效率和增强技术的燃料适应性等。

对燃料热转化过程的优化调控具有多种手段,包括从整体系统尺度改变反应器类型、反应压力、温度、介质和外场环境的宏观调控和通过使用催化剂、改变反应物形态(如粒度)的微观作用调控。通过对化学反应解耦而调控燃料热转化过程中发生的各种中间及最终产物与化学反应间的相互作用,实质上代表了介于上述宏观与微观尺度之间的一种调控手段。因此,燃料热转化领域的反应解耦调控代表

了对热转化反应过程的介观调控,是介观尺度上调控热转化学转化反应行为的一种思路和方法。

虽然解耦作为调控热转化反应相互作用的思想和方法于 2008 年才普遍使用,但国内外已开展了大量有关中间及最终产物与热转化各化学反应之间相互作用的基础研究,极大地支撑了基于反应解耦的众多新型热转化技术的研发。通过对燃料热转化过程发生的化学反应的隔离或分级,国内外已研发了系列新型热转化技术,这里通称为解耦热转化技术。本书第 1 章在分析解耦的原理方法和蕴含的反应调控本质的基础上,针对燃料热解(含焦化)、气化和燃烧三类转化过程归纳了世界各国已研发建立的典型解耦热转化技术,确定了第 2~9 章所详细描述的具体解耦热转化技术。本书共分 11 章,第 1 章总体分析燃料热转化过程通过解耦实施反应调控的原理方法,并简要汇总典型的解耦热转化技术;第 2~9 章分别对具体的解耦热转化技术的原理、针对其开展的基础研究和技术开发成果进行详细论述;第 10 章论述为支撑解耦热转化基础研究和技术开发而研发了国内外首台微型流化床等温微分气固反应分析的方法、仪器及其应用;第 11 章对第 2~9 章未能涉及的重要燃料解耦热转化技术进行简要概述,并展望解耦热转化方法与技术研发的重点。第 2~9 章依次涉及的具体解耦热转化技术分别是:分级焦化的煤分级调湿预处理,煤炭拔头工艺及其多联产,工业纤维素残渣多孔炭一体化制备,煤与生物质双流化床气化,煤炭双流化床热解气化,煤与生物质低焦油两段气化,煤炭低 NO_x 解耦燃烧和生物质低 NO_x 解耦燃烧。在具体技术的描述中,首先简要综述了国内外相关基础和技术研发及应用现状,进而详细描述了中国科学院过程工程研究所提出的新技术工艺或改进方案,分析其机理,总结讨论了研究所的基础研究和技术开发工作,包括中试或示范工程所取得的成果。

本书的出版汇集了中国科学院过程工程研究所众多研究人员的工作,由他们分别撰写了相应的章节。具体是:第 1 章由许光文、张聚伟、郭凤撰写,第 2 章由武荣成、刘周恩、许光文撰写,第 3 章由郝丽芳、李松庚、宋文立、林伟刚、赖登国撰写,第 4 章由李强、杨娟、汪印、张光义撰写,第 5 章由张聚伟、许光文、张光义、张美菊撰写,第 6 章由汪印、张玉明、张纯、周琦撰写,第 7 章由曾玺、钟梅、刘姣、王芳撰写,第 8 章由高士秋、何京东、郝江平、谢建军、杨学民撰写,第 9 章由姚常斌、董利、高士秋、韩江则撰写,第 10 章由余剑、岳君容、刘晓星、彭翠娜撰写,第 11 章由许光文、张聚伟、战金辉撰写。本书论及的各著者的大部分相关工作是在同所李静海院士的直接指导下完成的,中国科学院已故资深院士郭慕孙先生、中国科学院过程工程研究所李洪钟院士和姚建中研究员也对本书的相关研发工作在方向把握、技术选择、难题攻关等方面提供了指导和支持。相关研究工作的开展和成果的获得还

包括了除上述所列人员以外的许多实验人员、研究生、临时雇用人员的心血,如杨帆、杨娟、张建岭、许光毅、许启程、李望良、李红玲、姚梅琴、黄斌斌、刘远新、何丹妮、尚校、蔡连国、林兰忻、耿淑君、王思宇、肇巍、宋扬、朱剑虹、焦永山、尹翔、尤园江、王敬明、朱庆凯、张晓芳、熊燃等。本书在撰写过程中,得到了中国科学院过程工程研究所李洪钟院士、清华大学化工系金涌院士和北京化工大学的刘振宇教授的指导和大力支持,获得了国家科学技术学术著作出版基金的支持。在此,著者向他们表示真诚的感谢。

目 录

前言

第 1 章 解耦热化学转化方法	1
1.1 热化学转化方法与技术概述	1
1.1.1 燃料热解	1
1.1.2 燃料气化	2
1.1.3 燃料燃烧	4
1.2 热化学转化中的化学反应网络	4
1.2.1 热转化过程中的化学反应	4
1.2.2 热转化中反应链与反应网络	6
1.2.3 热转化中产物与反应相互作用	9
1.3 热转化中的解耦原理与方法	12
1.4 反应解耦与多尺度反应调控	15
1.5 解耦思想及方法的发展历程	17
1.6 典型解耦热化学转化技术	19
1.7 本章小结	24
参考文献	25
第 2 章 焦煤分级调湿预处理	30
2.1 煤焦化工艺流程与过程特性	30
2.1.1 煤焦化工艺流程简介	30
2.1.2 节能与减排潜力分析	31
2.2 焦煤预处理技术方法概述	32
2.2.1 焦煤预热轻解(热预处理)技术	33
2.2.2 焦煤调湿技术	33
2.3 焦煤预热调湿技术现状	34
2.3.1 间接换热型煤调湿技术	34
2.3.2 流化床直接换热型煤调湿技术	35
2.3.3 功能复合型煤调湿技术	37
2.4 流化床分级预热调湿原理与基础	37
2.4.1 流化床分级调湿原理与新工艺	37
2.4.2 宽粒度分布焦煤的分级特性	40

2.4.3 煤预热调湿动力学	49
2.5 复合床分级预热调湿技术中试与放大	54
2.5.1 5t/h 复合床分级预热调湿中试技术	54
2.5.2 典型运行结果	56
2.6 本章小结	65
参考文献	66
符号说明	66
第3章 煤炭拔头工艺及其多联产系统	68
3.1 煤热解联产技术现状	68
3.1.1 煤分级利用的意义	68
3.1.2 煤热解技术发展现状	70
3.1.3 煤拔头工艺的提出及关键技术	76
3.2 煤拔头工艺的基础研究	79
3.2.1 煤拔头工艺参数对产物分配的影响	79
3.2.2 煤拔头焦油加工与精制	93
3.2.3 煤拔头半焦的燃烧特性	98
3.3 基于煤拔头工艺的多联产系统	108
3.3.1 下行床煤拔头小试研究	108
3.3.2 循环流化床锅炉耦合煤拔头工艺的中试研究	110
3.3.3 煤拔头多联产系统的发展	112
3.4 新型固体热载体反应器研究	118
3.4.1 内构件移动床固体热载体工艺	118
3.4.2 可行性研究实验装置和方法	119
3.4.3 结果与讨论	122
3.5 本章小结	125
参考文献	126
第4章 工业纤维素残渣多孔炭一体化制备	130
4.1 工业纤维素残渣资源及利用现状	130
4.1.1 工业纤维素残渣资源	130
4.1.2 工业纤维素残渣利用技术现状	132
4.2 生物多孔炭制备技术与发展状况	134
4.2.1 典型生物多孔炭制备技术及装备	134
4.2.2 一体化连续制备多孔炭工艺	137
4.3 工业纤维素残渣炭化活化基础	138
4.3.1 实验装置与研究方法	138

4.3.2 白酒糟物理活化制备多孔炭	141
4.3.3 白酒糟化学活化制备多孔炭	151
4.3.4 碱处理脱灰与扩孔	163
4.3.5 利用高硅生物质灰的多孔炭成型	173
4.3.6 不同纤维素原料制备多孔炭	179
4.4 工业纤维素残渣多孔炭一体化工艺中试	186
4.4.1 中试流程设计	186
4.4.2 典型运行结果	195
4.5 工业纤维素残渣多孔炭应用	199
4.5.1 含酚废水吸附降低 COD 特性	200
4.5.2 噻吩类化合物吸附特性	202
4.5.3 低浓度 NO 吸附脱除性能研究	203
4.6 本章小结	206
参考文献	207
第 5 章 煤与生物质双流化床气化	211
5.1 双流化床气化技术原理与进展	211
5.2 双流化床气化技术工艺优化	215
5.2.1 双床反应器组合方式选择	215
5.2.2 双流化床气化流程模拟	222
5.3 生物质双流化床气化	227
5.3.1 高水分生物质脱水	227
5.3.2 气化条件优化	239
5.3.3 Ca 基床料的作用	247
5.3.4 负载 Ca 燃料气化特性	254
5.4 煤双流化床气化	260
5.4.1 气化反应基础	260
5.4.2 中试试验研究	265
5.4.3 TIGAR [®] 技术进展	272
5.5 两段双流化床气化	273
5.5.1 两段双流化床气化原理	273
5.5.2 两段双流化床气化性能	275
5.6 本章小结	279
参考文献	280
符号说明	284

第 6 章 煤炭双流化床热解气化	285
6.1 气化副产焦油技术研发现状	285
6.1.1 鲁奇气化炉	285
6.1.2 日本 ECOPRO 技术	289
6.2 煤炭双床热解气化技术	291
6.2.1 技术原理	291
6.2.2 流程模拟与可行性分析	294
6.3 固体热载体流化床煤热解基础	302
6.3.1 实验与分析方法	302
6.3.2 热解条件优化	306
6.3.3 煤灰热载体对热解的影响	313
6.3.4 热解气氛对热解产物的影响	317
6.3.5 水蒸气对热解的影响	323
6.4 流化床热解半焦气化特性	325
6.4.1 原料制备与实验方法	325
6.4.2 半焦的 CO_2 气化反应动力学	326
6.4.3 半焦水蒸气气化反应动力学	330
6.5 煤炭双流化床热解气化中试	335
6.5.1 中试流程概要	335
6.5.2 典型运行结果	338
6.5.3 元素迁移与酚水回用	341
6.6 本章小结	344
参考文献	345
第 7 章 煤与生物质低焦油两段气化	349
7.1 气化过程焦油控制技术概述	349
7.1.1 焦油的生成、性质和危害	349
7.1.2 焦油脱除技术介绍	350
7.2 典型低焦油两段气化技术进展	353
7.2.1 加拿大萨斯克彻温大学两段气化技术	353
7.2.2 韩国首尔大学开发的两段气化技术	353
7.2.3 东京工业大学开发的生物质两段气化技术	354
7.2.4 丹麦科技大学开发的两段气化技术	355
7.2.5 上海交通大学开发的两段气化工工艺	355
7.3 流化床热解两段气化基础	357

7.3.1 流化床热解两段气化原理及其特点	357
7.3.2 高温有氧流化床煤热解特性	359
7.3.3 煤两段气化焦油脱除	370
7.3.4 生物质两段气化的焦油脱除	380
7.3.5 煤半焦化动力学	389
7.4 煤炭两段气化技术中试	392
7.4.1 中试装置概要	392
7.4.2 中试运行过程中炉内的温度和压力变化情况	394
7.4.3 典型运行结果	396
7.5 本章小结	401
参考文献	401
第8章 煤炭低 NO_x 解耦燃烧	406
8.1 中小型燃煤锅炉低 NO_x 燃烧技术发展现状	406
8.1.1 低氧燃烧技术	409
8.1.2 烟气再循环燃烧技术	409
8.1.3 空气分级燃烧技术	410
8.1.4 燃料再燃烧技术	411
8.1.5 煤炭低 NO_x 解耦燃烧技术	413
8.2 煤炭解耦燃烧降低 NO_x 排放机理	415
8.2.1 实验装置和实验方法	416
8.2.2 惰性气氛下焦炭对 NO 的还原	423
8.2.3 燃烧过程中焦炭对 NO 的还原	424
8.2.4 燃烧过程中焦炭对燃煤烟气中 NO 的还原	427
8.2.5 热解气燃烧对 NO 的还原	428
8.2.6 解耦燃烧降低 NO_x 的机理	431
8.3 燃烧方式与煤种对降低 NO_x 排放的作用	432
8.3.1 实验装置和实验方法	433
8.3.2 不同燃烧方式降低 NO_x 排放的效果	436
8.3.3 煤种对降低 NO_x 排放的影响	439
8.3.4 热解气化气再燃降低 NO_x 排放的最佳条件	439
8.4 循环流化床煤炭解耦燃烧	441
8.4.1 实验装置和实验方法	442
8.4.2 循环流化床煤炭传统燃烧	447
8.4.3 循环流化床煤炭先热解后燃烧	450

8.4.4	循环流化床煤炭解耦燃烧	455
8.4.5	循环流化床三种燃烧方式污染物排放比较	460
8.5	煤炭解耦燃烧技术的应用与锅炉放大	462
8.5.1	小型煤炭解耦燃烧层燃锅炉的应用	462
8.5.2	煤炭解耦燃烧层燃锅炉的试制与放大	463
8.5.3	基于解耦燃烧原理对链条锅炉的技术改造	468
8.5.4	煤粉解耦燃烧技术开发	473
8.6	本章小结	481
	参考文献	483
第9章	生物质低 NO_x 解耦燃烧	489
9.1	生物质低 NO _x 燃烧技术现状	489
9.1.1	高氮生物质燃烧特性	490
9.1.2	生物质低 N 燃烧技术	491
9.1.3	生物质低 NO _x 解耦燃烧	494
9.2	农村生物质低 NO _x 解耦层燃基础	496
9.2.1	生物质半焦还原 NO _x 基础	498
9.2.2	层燃解耦燃烧低 NO _x 效果	504
9.2.3	半焦还原 NO _x 动力学	511
9.3	工业生物质循环流化床解耦燃烧基础	516
9.3.1	高水高 N 生物质热解基础	516
9.3.2	循环流化床解耦燃烧降低 NO _x 效果	525
9.3.3	挥发分再燃还原 NO _x 机理	526
9.4	农村生物质小型解耦层燃炉	530
9.4.1	小型层燃炉设计	530
9.4.2	燃烧炉结构优化	532
9.4.3	解耦燃烧低 NO _x 效果验证	546
9.5	工业生物质循环流化床解耦燃烧中试	549
9.5.1	工艺过程模拟与技术可行性	549
9.5.2	循环流化床解耦中试流程	550
9.5.3	典型运行结果	552
9.5.4	生物质燃烧灰肥料化利用	557
9.5.5	循环流化床解耦燃烧工业示范	567
9.6	本章小结	571
	参考文献	572

第 10 章 等温微分气固反应分析	577
10.1 气固反应分析方法与仪器现状	577
10.1.1 气固反应分析仪及应用现状	577
10.1.2 典型程序升温方法及仪器分析	580
10.1.3 微型流化床反应分析仪提出	582
10.2 气固反应动力学理论与方法	584
10.3 等温微分反应分析实现方法	586
10.3.1 传统等温反应分析方法	586
10.3.2 微型流化床等温微分反应分析方法	587
10.4 微型流化床反应器特性及分析仪研制	588
10.4.1 微型流化床反应器中气固流化特性	588
10.4.2 微型流化床中气体返混特性	593
10.4.3 瞬态供样固固混合研究	601
10.4.4 等温微分热分析动力学数据求算	610
10.4.5 微型流化床反应分析仪研制历程与功能指标	611
10.5 微型流化床反应分析特性	614
10.5.1 快速升温	614
10.5.2 低扩散抑制	615
10.5.3 等温微分	616
10.5.4 快速直接反应	617
10.6 微型流化床反应分析在燃料热转化中的应用	619
10.6.1 生物质热解产物分布与动力学	619
10.6.2 煤热解反应产物分布与动力学	626
10.6.3 多孔炭氧化反应特性与动力学	633
10.6.4 CO_2 高温捕集反应机理与动力学	640
10.7 本章小结	644
参考文献	645
符号说明	650
第 11 章 解耦方法的其他热转化应用	652
11.1 解耦方法其他应用概述	652
11.2 快速轻度热解预处理焦化	654
11.3 多段分级流化床热解技术	655
11.3.1 多级流化床煤热解	655
11.3.2 多层流化床热解	658

11.4	气化分级煤部分加氢热解·····	660
11.5	煤射流预氧化流化床气化·····	662
11.5.1	KRW 气化炉·····	663
11.5.2	JPFBG 工艺·····	665
11.6	解耦热转化发展展望·····	667
11.7	本章小结·····	670
	参考文献·····	670
附录	研发的典型解耦热转化技术概要·····	673
彩图		

第 1 章 解耦热化学转化方法

本章旨在对燃料热化学转化中的解耦方法原理、方法、蕴含的反应调控本质和基于反应解耦而研发建立的典型技术进行全局性的分析和描述。本章通过简述燃料热化学转化方法与技术的特点,将热解、气化和燃烧归纳为燃料热化学转化的代表过程,进而详细分析这些热转化过程中存在的反应链和反应网络,提出应用于热化学转化反应调控的解耦思想,归纳反应隔离和反应分级两种基本的解耦方法或模式,回顾解耦思想和方法在中国科学院过程工程研究所的形成历程,并从多尺度反应调控角度定位实施热化学反应解耦的介尺度反应调控本质,最后基于解耦的方法原理,对国内外形成的双床和分级燃料热转化技术进行简要分析和归纳,确定本书第 2~11 章将详细论述的具体对象和内容。

1.1 热化学转化方法与技术概述

对于碳氢基燃料,如煤炭、生物质、渣油、有机废弃物等的利用,一般采用热化学转化(以下简称热转化)方式使燃料分子中蕴含的化学能转化为可被生产和生活使用的其他形式的能量,包括热能、电能和机械能等,或者使燃料中含有的碳、氢及氧元素转化为可直接服务于生产和生活的更洁净燃料或化学品,如燃气、芳香烃、燃料油等。从应用形式和行业分析来看,热转化方法宏观上主要表现为燃料转化生产能源和原料的过程和装备系统,如锅炉、气化炉、焦化炉、裂解炉等,它也同时存在于许多其他需要能量和碳氢原料的工业过程中,如钢铁、有色金属、水泥、陶瓷、玻璃行业等的工业过程。这些行业的生产过程均涉及碳氢基燃料的热转化过程。但根据燃料转化的目标和形成的产品属性分析,众多的热化学转化过程可归纳为三类,分别是燃料不完全转化生产气固原料的热解/干馏过程,燃料完全转化生产气体原料的气化过程,以及完全转化生产能源并将碳氢元素转变为自然界最稳定的 CO_2 和 H_2O 的燃烧过程。

1.1.1 燃料热解

燃料热解是指碳氢基燃料在隔绝空气的条件下通过加热而引发的在不同温度下发生的一系列物理变化和化学反应过程,使燃料转化生成气体、液体(即焦油、代表可凝性气体)和固体(半焦或焦炭)产品。燃料热解反应可在很宽的温度范围内发生,也是燃料气化和燃烧过程必须伴随发生的反应过程,但只有单独的燃料热解

或炭化过程才能同时生产上述气、液、固多种产品。针对单独热解过程,国内外开展了大量的技术研发工作,形成了许多文献报道的典型技术及其示范工程,尤其是针对煤炭热解提升低阶煤品质和联产热解油和热解气的技术。生物质单独热解的主要发展方向包括:生物质快速热解液化和生物质烘焙制备半焦两方面。前者以闪速快速裂解生物质大分子制备液体生物油为特点,后者则在温和的低温热作用下慢速抽提生物质中的易挥发组分,它要求具有尽量高的半焦收率。但是,目前已经形成一定工业应用前景的热解技术过程至今仍以煤炭热解(包括炭化)为主,生物质热解制油或烘焙制半焦仍没有国际上公认的产业化技术过程,处于分散的小试或中试阶段。

最广泛应用的煤炭热解技术是煤炭焦化,一种慢速高温煤炭炭化过程。针对非焦化应用的褐煤和长焰煤等低阶煤的热解提质及油气联产,国内外均形成了许多技术及其工业中试或工业示范工程^[1]。国外研发的代表性技术包括:美国的回转炉热解工艺 Toscoal、采用多级流化床处理粉煤的 COED 及温和气化 Encoal 工艺等,德国发展的鲁奇-鲁尔(Lurgi-Ruhr)移动床,苏联的粉煤快速热解工艺 ETCH 等。在我国,20 世纪 80 年代初大连理工大学研发了 DG(Da Gong)工艺,并于 1993 年在内蒙古平庄建成了处理能力为 150t/d 的褐煤固体热载体热解工业试验装置;煤炭科学研究总院北京煤化工分院研发了多段回转炉(MRF)热解技术;浙江大学和中国科学院过程工程研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所、中国科学院工程热物理研究所分别研发了集成半焦燃烧的循环流化床热、电、气、焦油多联产技术工艺。但是,至今国内外仍无大规模煤热解提质及油气联产的商业化运行工程,国内技术还停留于工业性中试阶段,有待进一步技术突破和工业放大,以实现连续稳定的工业运行。低阶煤热解提质及联产技术存在的核心问题是:热解过程的气液产品分配及品质调控技术未能突破。许多中试及工业性试验结果表明:现有大部分热解技术所产生的热解油沥青含量高达 50%~80%,这些重质组分不仅降低了煤基焦油的品位和可利用的价值,而且难以实现高黏性焦油与夹带粉尘的分离,造成一系列连续运行问题,阻碍了热解技术的工业应用。煤热解提质及油气联产技术的大规模产业化中的热解反应调控与油气品质控制问题亟待解决,以抑制重质组分生成,提高轻质油气产品收率,实现系统的连续稳定运行。

1.1.2 燃料气化

燃料气化是指碳氢基燃料在高温下与含氧及水蒸气气化剂作用,通过化学反应将碳氢基燃料的 C、H、O 元素转化为可燃性气体(包括 CO、H₂ 及少量 CH₄ 和碳氢化合物)的转化过程。生产的可燃性气体可用作工业燃气、民用煤气、化工合成原料气、冶金还原气、联合循环发电燃气、燃料电池燃气、制氢原料气等,满足众多工业应用的燃料或原料需求。在气化过程中,燃料和氧气相互作用的燃烧反应