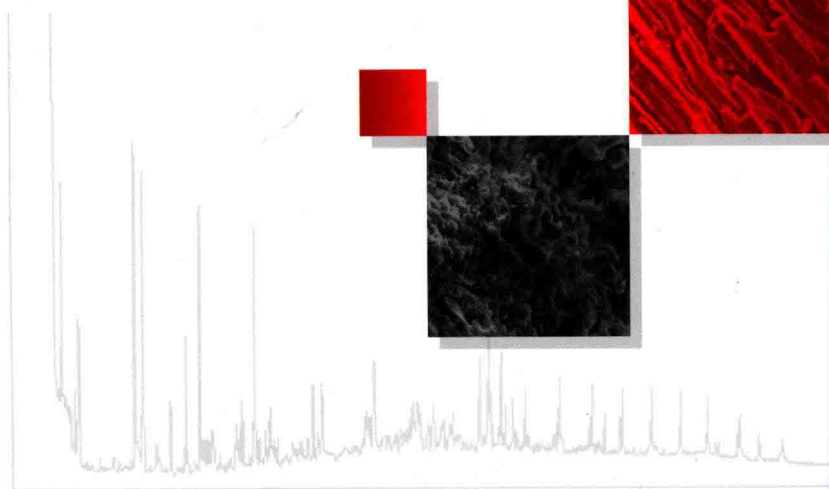


DIJIEMEI WEIBO REJIE
GONGYI JICHU

低阶煤微波热解 工艺基础

刘全润 著



化学工业出版社

低阶煤微波热解 工艺基础

刘全润 著



化学工业出版社

·北京·

我国煤炭资源储量丰富，以煤炭为主的能源结构在今后相当长的时期内不会有大的改变，实现煤炭高效、清洁、低碳化利用的需求日趋迫切。热解是低阶煤提质的重要手段。

作为一种新型的加热方式，微波加热具有独特的传热规律和机理，其在低阶煤热解方面的应用日益受到研究者和产业界的重视。本书在探讨低阶煤在微波场中升温特性的基础上，利用热解半焦作为微波吸收剂，系统研究了低阶煤在微波热解过程产物的生成规律和机理。同时，本书还提到著者专门设计和建造的一套连续性微波热解装置并进行了工艺验证，为推动低阶煤微波热解早日工业化奠定了基础。

本书对研发高效节能的低阶煤热解新工艺和新技术具有重要参考价值。本书适合作为化学工程与工艺专业（煤化工方向）、能源化工专业的本科生或研究生参考教材，还可作为从事能源、燃气、煤化工、煤炭综合利用等科研人员、技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

低阶煤微波热解工艺基础/刘全润著. —北京: 化学工业出版社, 2016. 10
ISBN 978-7-122-27840-1

I. ①低… II. ①刘… III. ①微波技术-应用-煤炭-高温分解 IV. ①TD849

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 191670 号

责任编辑: 朱 彤
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 杨欣欣
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 10½ 字数 186 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

低阶煤中水分含量高，氧含量高，发热量低，限制了其广泛应用。开发高效节能的提质技术是低阶煤综合洁净利用的关键。热解是低阶煤提质的重要技术手段。通过热解，可以将低阶煤中不同化学活性的组分分级为半焦、焦油和煤气，同时可以实现煤中污染物的定向脱除。热解固体产物半焦反应性高，既可以发电，又可以作为电石、冶金、合成氨、活性炭高炉喷吹原料；热解的液体产物煤焦油加氢制取油品，可替代一部分石油，为煤代油开辟一条新途径；热解的气体产物可替代天然气或作为生产甲醇、合成氨等化工产品的原料，以及作为还原金属镁的燃料等。与传统热解相比，微波热解具有独特的传热传质规律，而且热解过程易于调控，产品选择性强，受到国内外研究者的广泛关注。

笔者在总结了国内外低阶煤热解提质技术进展的基础上，深入研究了低阶煤微波热解过程产物的生成规律与机理，并且开发出一套 50kg/h 的连续微波热解装置。本书即是对这一研究成果的详细阐释，对研发高效节能的低阶煤热解新工艺和新技术具有重要参考价值。本书可以作为煤化工从业人员的参考用书，也可以作为能源化工专业本科生和研究生的参考书。

本书是河南理工大学低阶煤热解提质课题组多年研究成果的总结。研究生夏浩、郝瑛轩、李国亮、方小可，李鹏、李海鹏参与了部分研究工作。全书由河南理工大学马名杰教授进行了审核。

感谢中国科学院战略性先导专项（XDA05010304）、河南理工大学化工重点学科开放实验室项目的资助。

由于作者水平和能力有限，本书不妥之处在所难免，请各位读者雅正。

著者
2017年1月

目 录

第 1 章 绪 论

1.1	能源背景	3
1.1.1	我国煤炭能源现状	3
1.1.2	低阶煤提质技术	4
1.2	低阶煤提质技术概况	5
1.2.1	干燥脱水提质技术	5
1.2.2	成型提质技术	7
1.2.3	热解提质技术	10
1.3	微波热解	15
1.3.1	低阶煤热解化学	15
1.3.2	微波加热原理	18
1.3.3	微波加热技术在煤炭加工领域的应用	19
1.3.4	微波热解技术研究进展	22
1.4	研究背景及研究意义	26

第 2 章 实验内容及测定方法

2.1	煤样的选取与制备	31
2.1.1	煤种的选取	31
2.1.2	煤样的脱灰	32
2.2	实验装置	32
2.2.1	微波热解装置	32
2.2.2	常规热解装置	33

2.2.3	水分定量装置	34
2.2.4	其他设备	35
2.3	实验流程	36
2.4	热解产物产率测定和产率计算	36
2.5	煤及热解产物组成测定	37
2.5.1	煤以及热解半焦性质的测定方法	37
2.5.2	液体样品成分分析	39
2.5.3	气体样品成分分析	39
2.6	小结	40

第3章 微波吸收剂的选择

3.1	原煤在微波场中的升温特性	43
3.2	微波吸收剂在微波场中的升温特性	44
3.2.1	焦炭类微波吸收剂	45
3.2.2	其他微波吸收剂	50
3.2.3	微波吸收剂种类的确定	51
3.3	微波吸收剂加入量对热解过程的影响	51
3.3.1	微波吸收剂加入量对升温速率的影响	51
3.3.2	微波吸收剂加入量对产物分布的影响	52
3.4	小结	53

第4章 微波热解的影响因素

4.1	热解反应参数对煤微波热解的影响	57
4.1.1	微波功率对煤微波热解的影响	58
4.1.2	热解终温对煤微波热解的影响	59
4.1.3	终温停留时间对煤微波热解的影响	61
4.2	煤的特性对微波热解的影响	63
4.2.1	煤样粒度对微波热解的影响	63
4.2.2	煤中水分对微波热解的影响	65
4.2.3	煤中矿物质对微波热解的影响	68
4.3	小结	72

第 5 章 低阶煤微波热解特性的研究

5.1	微波热解对产物分布的影响	77
5.1.1	微波热解对热解半焦产率的影响	78
5.1.2	微波热解对热解液体产率的影响	78
5.2	微波热解对气体逸出的影响	81
5.2.1	CO 和 CO ₂ 逸出规律分析	81
5.2.2	H ₂ 逸出规律分析	84
5.2.3	烃类气体逸出规律分析	86
5.3	微波热解半焦分析	87
5.3.1	半焦红外光谱分析	88
5.3.2	半焦煤质分析	89
5.3.3	半焦自燃特性分析	93
5.3.4	半焦吸水性的分析	94
5.3.5	半焦扫描电镜图	95
5.4	微波热解对焦油产率的影响	97
5.5	小结	100

第 6 章 甲烷-煤微波共热解特性研究

6.1	微波辐照下半焦催化甲烷裂解研究	105
6.1.1	半焦制备温度对甲烷裂解的影响	106
6.1.2	反应温度和反应时间对甲烷裂解的影响	108
6.1.3	反应前后半焦孔结构特性	110
6.1.4	空速对甲烷裂解的影响	112
6.1.5	不同煤半焦对甲烷裂解的影响	113
6.2	温度对甲烷-煤微波共热解特性的影响	114
6.2.1	产物分布规律	114
6.2.2	气体生成规律	118
6.3	热解过程产物的分析和表征	123
6.3.1	热解半焦的工业分析和硫分分析	123
6.3.2	热解焦油的 GC-MS 分析	125
6.4	小结	132

第7章 连续性微波热解装置研发

7.1	连续性微波热解装置的研发	137
7.1.1	煤的连续性热解装置技术方案	137
7.1.2	连续微波热解装置的研制	141
7.1.3	低阶煤连续性热解实验	141
7.2	经济效益分析	146

第8章 结论与展望

8.1	全文结论	151
8.2	展望	152

参 考 文 献

第1章

绪论

1.1 能源背景

1.1.1 我国煤炭能源现状

能源是经济社会发展的基础，同时也是影响经济社会发展的主要因素。我国是“富煤、贫油、少气”的国家，煤炭是我国的基础能源。近年来，受国民经济快速发展的推动，我国煤炭产量和消费量呈现快速增长的势头。中国近年煤炭生产量和消费量如表 1-1 所示。《BP 世界能源统计年鉴 2016》指出：2015 年，全球煤炭消费量为 38.4 亿吨油当量，比上年下降 1.8%。其中，中国占世界煤炭总消费量的 50%，比上年上涨 0.2 个百分点。由表 1-2 可以看出，中国煤炭在一次能源生产和消费中所占比重近两年有所下降，但占比仍在 60% 以上。我国煤炭消费在结构上日趋向关键行业集中。长期以来电力、冶金、建材和化工等四个行业是主要耗煤产业，共占总消费量的 70% 以上。随着我国经济持续高速增长，煤炭行业已经成为国民经济发展的支柱产业，煤炭在我国能源消费中具有不可替代的地位。

表 1-1 中国 2008~2015 年煤炭生产量和消费量 百万吨油当量

项目	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年	2015 年
产量	1491.8	1537.9	1665.3	1851.7	1873.5	1894.6	1864.2	1827.0
消费量	1603.1	1680.4	1743.4	1899.0	1923.0	1964.4	1949.3	1920.4

随着经济社会的发展，能源对经济社会发展的制约日益突出，对赖以生存的自然环境的影响也越来越大。煤炭作为传统的化石能源，资源枯竭问题会成为我国未来能源所面临的重大问题。另外，煤炭燃烧会向大气中排放二氧化碳；煤炭是其他污染物如二氧化硫

和氮氧化物的主要产生源；煤炭运输过程中释放的粉尘会引起环境、经济以及后勤保障等问题；因煤炭使用时会排放“高碳”污染物，将会受到环保处罚及被收取与之相关的高排放税。为应对上述各种问题，必须在煤炭的加工生产、燃烧和排放控制方面引入革命性的新技术。

表 1-2 中国 2013~2015 年按燃料划分的消费量 百万吨油当量

年份	石油	天然气	煤炭	核能	水电	可再生能源	总计
2013	507.2	154.7	1964.4	25.3	208.2	44.1	2903.9
2014	526.8	169.6	1949.3	30.0	242.8	51.9	2970.4
2015	559.7	177.6	1920.4	38.6	254.9	62.7	3013.9

注：石油消费以百万吨为单位计量；其他燃料以百万吨油当量为单位计量。

鉴于煤炭在我国能源构成中的重要地位，在我国能源结构优化过程中，不会降低煤炭在能源消费中的比重，只能尽量降低煤炭作为终端能源使用的比例，做好煤炭资源综合利用，提高能源利用效率，减少对生态环境的污染，实现经济、社会可持续发展。2010年中国煤炭工业协会出版的《煤炭科技“十二五”规划》中指出，实施煤炭清洁利用是改善环境、保障能源安全、积极应对国际气候变化的重要举措。低阶煤提质、煤炭洗选等煤炭加工技术可以为煤炭清洁高效转化利用提供有效途径，是显著减少环境污染、提高煤炭综合利用效率、实现我国节能减排目标的重要基础。2011年国家能源局编制的《国家能源科技“十二五”规划》中再次提出煤炭加工提质与高效洁净转化，其中包括研究具有自主知识产权的、适应性广的褐煤/低阶煤提质改性技术与工艺。根据低阶煤资源的特点，开发清洁高效利用途径，使低阶煤成为发电和煤化工的优质原料，成为保障我国能源安全的必要举措。

1.1.2 低阶煤提质技术

低阶煤是指变质程度低、成煤较晚的年轻煤种，主要包括褐煤和低变质程度烟煤。据统计，全球低阶煤储量占全球煤炭储量的40%~50%，主要分布在美国、俄罗斯、中国、德国和澳大利亚等。中国2010年年底探明亚烟煤和褐煤储量5230亿吨，无烟煤和烟煤储

量 6220 亿吨，低阶煤约占 45%。低阶煤全水和内水含量高、氧含量高、易风化自燃、发热量低、难以洗选和储存，单位能量的运输成本高，长距离输送经济性差。这些特性使得低阶煤的开发和利用受到很大限制，一般被作为低级燃料，在产地附近将其燃烧发电。因此，尽管低阶煤储量很大，但是直接利用效率低，经济价值远不如高阶煤，一直很少被利用。

随着经济发展和能源需求增加，能源资源的短缺日益加重，使得低阶煤的经济价值及其相关加工生产技术日益被世界能源界所重视。有专家认为，如果使用煤炭提质技术优化低阶煤并将其应用于电力行业，中国的能源供应量有望翻番。所谓低阶煤提质，是指低阶煤经干燥、成型和热分解等提质加工过程后，组成和结构发生变化，转化成高品质的提质煤。通过低阶煤提质，可提高发热量、改善燃烧特性和增强气化技术适应性，便于运输和储存，又有利于发电、化工等使用。寻找一种提高低阶煤使用效益的低阶煤提质方法是当前研究的热点。

1.2 低阶煤提质技术概况

1.2.1 干燥脱水提质技术

低阶煤的干燥脱水技术有很多，大致可以分为机械脱水、蒸发脱水和非蒸发脱水三类。其中机械脱水技术在选煤厂已广泛应用，但其处理能力和脱水效率尚难满足低阶煤脱水的要求。蒸发脱水法可以降低褐煤的水分和提高褐煤的热值，但简单的蒸发脱水难以改变低阶煤的物理化学性质，不能解决其易自燃和重新吸水等难题，可以作为炉前脱水技术使用。非蒸发脱水提质技术是将低阶煤与高温高压蒸汽直接接触，使水分呈液态脱出，热效率高。低阶煤受高温高压作用的影响，其组成和性质会发生相应的变化，变化趋势类似于煤化程度的增强。所以，目前许多国家都在开发非蒸发脱水技术。日本的 D-K 非蒸发脱水工艺如图 1-1 所示。D-K 技术可实现褐

煤水分在非蒸发条件下加热，使水分以液体状态从褐煤中脱出。装置内有 4 台反应釜，可实现半连续运转，压力釜之间可实现排出蒸汽和热水的回收。

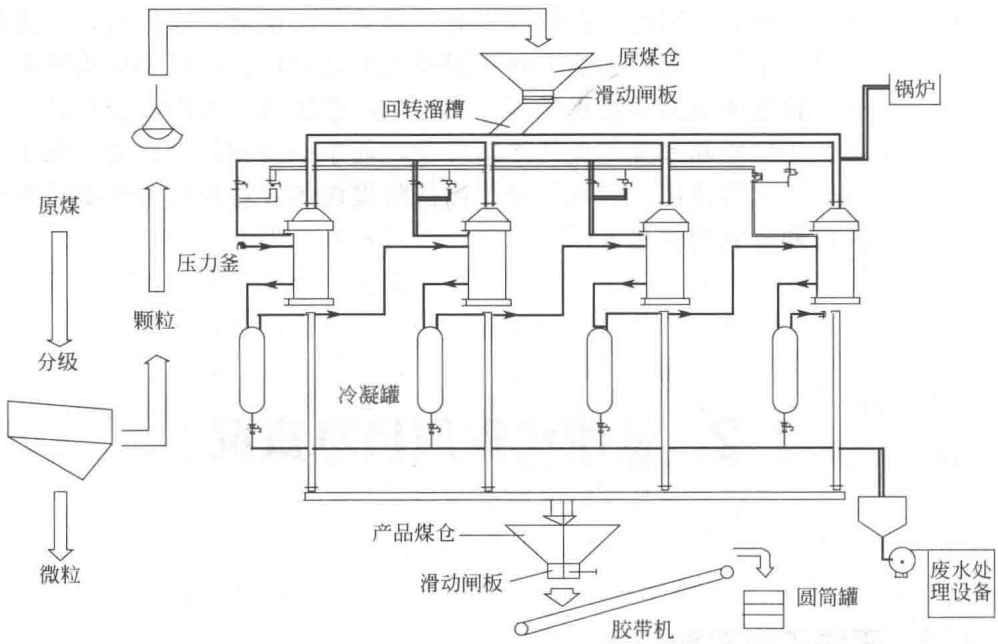


图 1-1 日本 D-K 非蒸发脱水工艺流程

德国多特蒙德大学研究开发了热压脱水工艺（MTE 工艺），其工艺流程如图 1-2 所示。该过程综合了热法脱水和机械力脱水的优点，将褐煤加热到不大于 220°C ，通过机械挤压将水挤出。工艺分为 4 个阶段：工艺热水预热、过热蒸汽加热、加压脱水、闪蒸进一步脱水。褐煤脱水后，热值大大提高，重新吸水率降低，自燃特性也得到改善。目前 MTE 工艺已在澳大利亚一电厂建立了一套 25t/d 的中试装置。

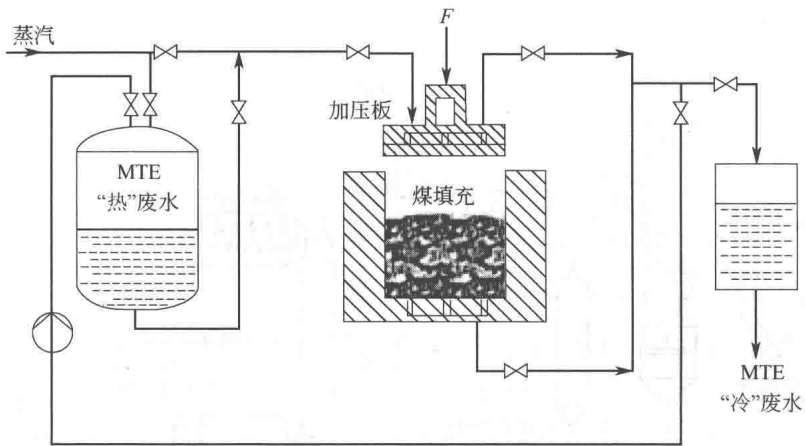


图 1-2 MTE 工艺流程

1.2.2 成型提质技术

低阶煤成型可以有效解决低阶煤干燥后粉尘大、易重新吸水等问题。低阶煤经过成型提质后生产的型煤水分降低、发热量提高，在运输的过程中能保持一定的形状，既能减轻粉尘污染，减少了煤自燃的机会，又降低了运输成本。目前，低阶煤成型主要分为有黏结剂冷压成型和无黏结剂热压成型两大类。

有黏结剂成型的技术关键是开发经济有效的黏结剂。山东矿业学院李登新等研究了适用于褐煤成型用黏结剂 FX（工业废弃物的混合物），用它制成的型煤达到了工业用型煤的质量要求。

日本神户制钢所（Kobe Steel Group）于 1993 年开始研究 UBC（upgrading brown coal）低阶煤提质技术，如图 1-3 所示。具体过程为：将褐煤磨成粉末状后，与再生油（通常是石油中的轻油）和重油混合，形成煤浆，然后在一个蒸发器中加热，水分被蒸发，再从脱水的煤浆中回收油，得到提质粉煤后压制成型以便运输。其特

点是采用轻质油来高效去除煤中的水分，得到提质粉煤后将提质煤压块成型以便于运输。该工艺中试取得了成功，目前，已在印度尼西亚的加里曼丹岛建成一座产能为 600t/d 的示范工厂。

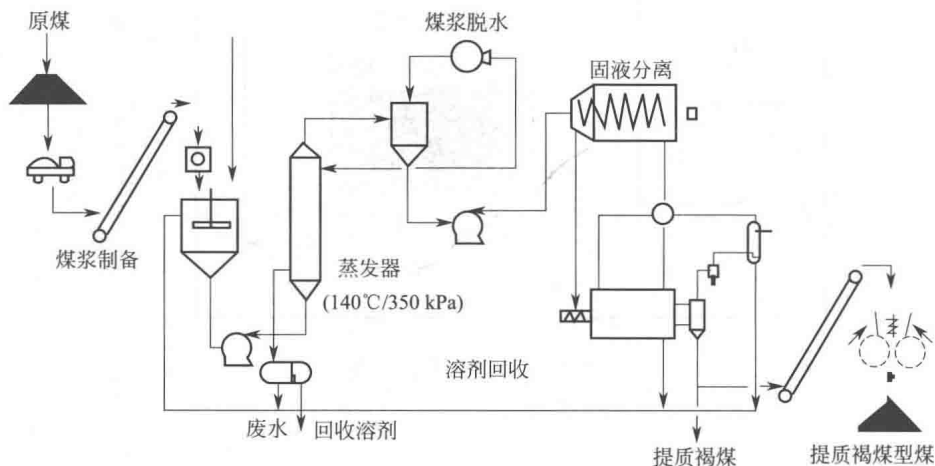


图 1-3 UBC 低阶煤提质技术

无黏结剂热压成型是将煤干燥、加热到一定温度，保温一定时间后直接在高压下压制成型的技术。早在 1858 年，年轻褐煤无黏结剂冲压成型工艺就在德国西奥多矿井实现了工业化应用。澳大利亚亚太煤钢公司开发的“冷干”工艺可以将含水量约 60% 的褐煤制成含水量 8%~14% 的型煤，所得的型煤发热量达到烟煤水平。

神华集团国贸公司与中国矿业大学联合开发了热压成型 HPU (hot press upgrading)-06 工艺技术，其工艺流程如图 1-4 所示。其工艺是将煤破碎至 0~3mm，再经过气流干燥，在热反应器中经轻度热解后，再进入成型机中辊压成型。HPU 技术主要是将含水量大的原煤经过快速加热脱水、干燥，在无黏结剂条件下迅速压制成型，包括备煤、热烟气、干燥、成型、冷却、成品输送储存等六大工艺系统，以及循环流化床高温烟气炉、粉煤直管式气流干燥装置和无黏结剂高压对辊成型机等关键设备。

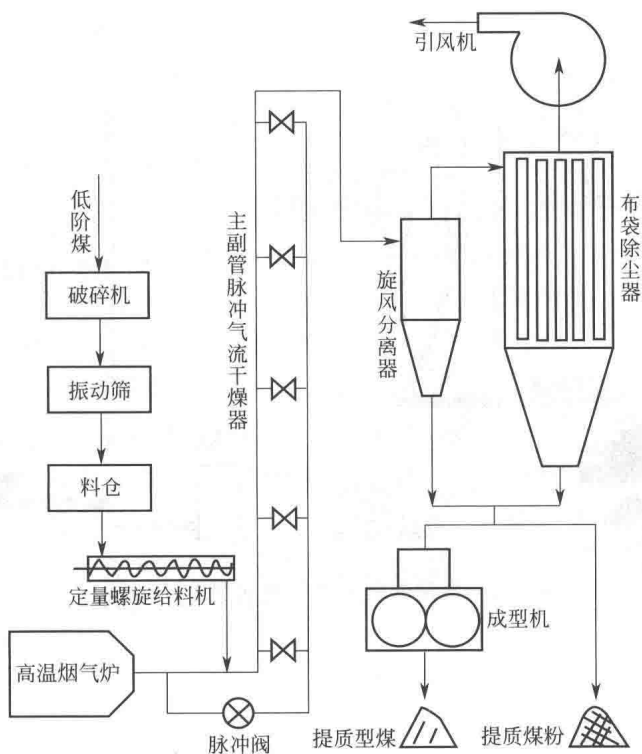


图 1-4 热压成型 HPU-06 工艺技术

最典型的工艺为澳大利亚 White 公司开发的用于低阶煤的无黏结剂成型 BCB 技术如图 1-5 所示。利用高温烟气快速热干燥工艺烘干原煤，然后采用新型无黏结剂成型技术等低成本机械加工技术，最终获得高热值、密实、物理和化学性质稳定的压块状煤炭产品，能够像普通煤炭那样进行后继加工利用。具体工艺过程为：小于 3mm 的煤粉在管式干燥器中被 300~400℃ 的烟气快速升温至 105~110℃，不完全干燥的煤粉通过旋风分离器捕集后，进入对辊式成型机。由于型煤在生产过程中会升温，为防止自燃，有必要对型煤适量喷水冷却。目前，该工艺已在印度尼西亚建立了产能为 1Mt/a 的商业示范厂，并已稳定运行 1 年。