

低碳经济下煤热解综合利用技术的应用和发展

郝丽芳, 宋文立, 张香平, 李洪钟

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 高效、清洁、低碳化利用是煤炭资源利用技术研发的主导方向。中国的煤炭资源特点是以褐煤/次烟煤为代表的低阶煤占 55 % 以上, 其煤化程度低、挥发分高、水含量高、直接燃烧或气化效率低。煤热解工艺转化条件温和、工艺流程短、煤种适用性宽、能效高、水耗低。因此, 以热解为基础的煤炭分级利用技术, 尤其是以煤热解为先导的分级混合发电技术, 将成为该应用领域的发展趋势。该技术是一种利用煤炭组成与结构特征提取气液燃料、化学品并联合发电的分级转化过程, 旨在通过煤炭提质加工、工业锅炉洁净燃烧、高效蒸汽-燃气轮机发电等技术提高能效、燃煤效率和发电效率, 降低煤耗, 以提高煤的综合利用效率, 降低污染物和 CO₂ 排放量, 推动中低阶煤高效低碳化利用科学和技术的发展。

关键词: 低碳经济; 煤拔头; 多联产; 分级混合发电; 碳排放

中图分类号: TQ53

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2012)03-0231-06

化石能源中, 煤相对富碳, 石油和天然气相对低碳, 而中国的能源特征是“富煤、少油、缺气”。煤作为中国能源的主体, 分别占一次能源生产和消费总量的 76 % 和 69 %, 且在未来相当长时期内仍将占据一次能源的主导地位。中国原煤产量已由 2002 年的 13.8 亿 t 增加到 2011 年的 35.2 亿 t, 增长到 2.55 倍; 发电量由 2002 年的 16 540 亿 kW·h 增加到 2011 年的 47 000.7 亿 kW·h, 增长到 2.84 倍^[1], 其中火力发电量达 38 253.2 亿 kW·h, 比上年增长 14.8 %, 且占发电总量的 81.4 %。2011 年煤炭消费量已达 35 亿 t, 主要利用方式仍为燃烧发电, 预计到 2020 年将达 50 亿 t 左右。据专家预测, 未来的 30~50 年内煤炭在我国能源结构中的比例仍将超过 50 %, 2010—2050 年的总耗煤量在 1000 亿 t 标准煤以上, 且发电耗煤量也在逐年增长^{[1][2][12]}。

中国已探明的化石能源储量中, 石油和天然气分别占 5.4 % 和 0.6 %。2003 年原油进口量为 0.82 亿 t, 占消耗总量的 32.5 %^[1]; 2011 年原油进口量已达 2.54 亿 t, 占消耗总量的 55.5 %, 远超 40 % 的国际能源安全警戒线; 预计到 2020 年中国石油对外依存度将超过 60 %。另外, 近年来中国对天然气的需求量也大幅增长, 2011 年天然气产量为 1 030.6 亿 m³, 而消费量为 1 173.8 亿 m³, 供需缺口达 143.2 亿 m³^[1], 预计 2020 年的缺口将达 900 亿 m³, 对外依存度将达 40 %^{[2][14]}。随着中国经济的快速发展, 石油、天然气供应缺口将逐年加大, 势必影响中国经济的可持续发展, 也将造成中国能源供给的安全隐患。

因此, 中国十分重视石油和天然气的供需问题, 从全局考虑制定了能源发展战略, 采取积极措施确保国家能源安全。目前已在增加原油和天

收稿日期: 2012-07-12; 修回日期: 2012-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51104137), 国家自然科学基金委员会与神华集团煤炭联合基金项目(51174284)

作者简介: 郝丽芳(1978-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为能源转化技术。E-mail: lfhao@home.ipe.ac.cn

宋文立(1959-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为能源转化技术。E-mail: wlsong@home.ipe.ac.cn

然气储备、提升原油生产和加工水平方面取得积极成效。但由于缺口巨大, 还需采用替代方式缓解油、气进口压力。经研究表明, 在多种替代石油和天然气的方案中, 煤炭转化的量级最大, 且已有较好的技术基础, 可行性较高^[3]。但是, 煤炭的使用量以及使用过程中污染物和 CO₂ 的排放量远大于石油和天然气, 因此, 煤炭的高效清洁利用成为我国化石能源利用中最需重视的问题。

众所周知, 煤虽然宏观上富碳, 但含有富氢低碳的结构, 特别是中低阶煤(褐煤和高挥发分烟煤), 其挥发分甚至可达 40 % 以上, 其中包含简单芳香结构和多种含氧官能团结构。这些低碳组分可在远低于煤气化温度(900 °C)下与富碳组分“分离”, 直接生成低碳液/气燃料和芳烃、酚类等重要化学品, 而且这些化学品的附加值显著高于燃料。因此, 煤通过转化生产燃料的路线逐步转向了燃料和化学品联产的路线。由煤热解生产燃料并联产化学品的路线是与煤的组成结构直接相关的煤分级转化, 其核心技术充分利用了煤组成结构的不均一性。

1 煤热解技术的研究背景

中国科学院郭慕孙院士在 20 世纪 80 年代提出了“煤拔头”工艺^[4]。这是一种以热解为先导的煤多联产技术。该工艺是在常压、中低温的较温和条件下, 对高挥发分的年轻煤进行快速热解、快速分离、快速冷凝, 将煤中的高值富氢结构产物, 如酚、脂肪烃油、三苯(BTX)和多环芳香烃以液体产品的形式提取出来。剩余的半焦作为燃料进一步应用, 从而实现分级转化、梯级利用的目的。

中国煤炭资源中中高挥发分煤占 80 % 以上, 包括约 13 % 的褐煤、42 % 的次烟煤和 33 % 的烟煤。富含挥发分的煤可直接转化为高价值化学品(如酚、萘)、大宗燃料油及燃气的碳氢结构, 直接燃烧或气化将导致煤中挥发分被等同于煤中的固体组分, 未能实现资源的梯级利用, 不仅造

成煤炭资源高值成分的浪费, 而且导致煤制油气的煤化工路线长、效率低, 同时排放大量污染物, 使中国成为世界上排放 SO_x、NO_x、灰尘最多的国家, 而由煤炭利用方式排放的 CO₂ 已超过 50 亿 t/a, 使中国承受着来自国际社会的减排压力。而利用中低阶煤直接生产燃油和燃气, 其能效可提高 10 % 以上^[4], 煤炭节省量、CO₂ 和其他污染物的减排量均非常显著。显然, 中低阶煤分级转化联产低碳燃料和化学品的路线将成为我国煤炭利用产业的战略需求。

2 煤热解技术的研究现状

在上述技术思路的指导下, 以热解技术为先导的煤综合利用技术逐渐受到各研究所和高校的关注。

中国科学院过程工程研究所自 20 世纪 90 年代开始, 对煤热解技术的基础理论、工艺和设备等方面进行了系统研究, 获得了国家科技部 863、973 项目以及中科院知识创新工程方向项目的支持, 该研究的核心技术已获得了多项国家发明专利。中国科学院过程工程研究所采用下行床热解反应器, 与循环流化床耦合以实现工艺系统的集成。先后建立了煤处理量 8 kg/h 和 30 kg/h 的耦合提升管燃烧的下行床热解拔头实验装置^[5], 并建立了与 75 t/h 循环流化床锅炉耦合的煤处理量为 5 t/h 的中试装置, 进行了热态实验, 对低挥发分的次烟煤, 焦油产率为 8.1 %, 煤气产率为 7.4 %, 值得注意的是煤气中甲烷含量较高(28.70 %), 充分体现了煤低温快速热解后煤气成分的特点。2009 年获得中国科学院知识创新工程重要方向项目“煤热解与焦油高值利用技术平台及中试”的支持, 将在廊坊基地配套建成 10 t/d 的下行床热解器中试平台和 700 kg/d 的煤焦油分离加氢精制中试平台, 现已基本完成装置的搭建, 预计于 2012 年底完成中试装置的调试。

浙江大学以循环流化床固体热载体供热的流化床热解技术为基础^[6], 与淮南矿业集团合作开

发的示范装置于 2007 年 8 月完成 72 小时的试运行,获得了工业试验数据。该工艺的热解器为常压流化床,用水蒸气和再循环煤气为流化介质,运行温度为 540~700 ℃,粒度为 0~8 mm 的煤经给煤机送入热解气化室,热解所需要的热量由循环流化床锅炉来的高温循环灰提供,热解后的半焦随循环灰送入循环流化床锅炉燃烧,燃烧温度为 900~950 ℃。12MW 工业示范装置的典型结果为:热解器加煤量 10.4 t/h,焦油产量 1.17 t/h,煤气产量 1 910 Nm³/h,煤气热值 23.11 MJ/Nm³,所得焦油中沥青质含量为 53.53 %~57.31 %。

中国科学院工程热物理研究所开发了基于流化床热解的示范装置^[7],2009 年 5 月与陕西省神木县煤化工产业发展领导小组办公室共同确定神木 10 t/h 固体热载体粉煤快速热解制油项目,正在进行中试试验。

中国科学院山西煤炭化学研究所开发了基于移动床热解装置的多联供技术^[8],与陕西省府谷恒源煤焦电化有限责任公司合作,建成了与蒸发量 75 t/h 循环流化床锅炉匹配的热解中试装置。采用府谷西岔沟烟煤,在 600 ℃下热解,得到的产物结构中,焦油产率约为 6 %,煤气产率约为 8 %,半焦产率约为 75 %。

3 以热解技术为先导的煤综合利用及能效分析

根据我国低阶煤为主的煤炭资源特点,提出了以热解为先导的煤综合利用的战略思路,工艺路线如图 1 所示。该思路结合了煤的结构特点,根据综合利用、分级转化、污染治理、品位提高的原则,对烟煤、褐煤等年轻煤进行加工,借助快速加热、快速分离、快速冷却的技术,从煤中提取具有高附加值的富氢液体产品(尤其是一些目前难以直接合成的酚及作为液体燃料的碳数在 7~20 左右的中烃),同时可获得中热值煤气和高热值半焦,与先进的燃烧技术(如超超临界发电技术)结合,或者与气化技术结合,实现先进的

多联产系统,提高煤炭整体利用效率。热解过程还可将煤中部分硫、氮等污染元素富集于热解油和煤气中,可对它们实施更有效的低成本脱除,并通过降低半焦燃料中的这些污染元素含量而减少燃烧过程中硫、氮氧化物的排放,同时可使半焦产生单位能量所消耗的 C 降低,有利于减少 CO₂ 排放,从而实现煤炭资源与能源价值的梯级、高效转化和清洁利用。

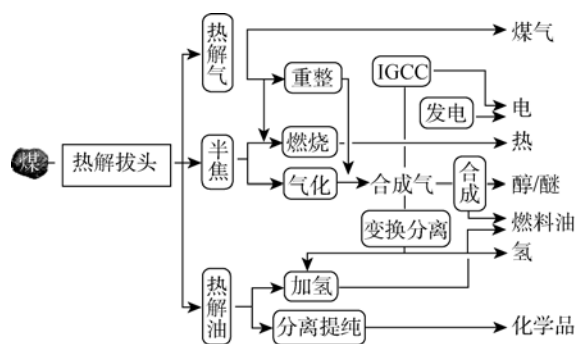


图 1 基于热解的煤梯级转化与加工工艺示意图

根据现有的实验结果和评价体系^[9-12],对上述以煤热解为先导的煤综合利用模式进行了能效和过程的碳排放分析(图 2),并对当前煤化工相关产品的单位能耗、煤耗和排碳量进行了比较(表 1)。由分析结果可知,以热解为先导的煤先进发电、F-T 合成油和制天然气的工艺路线,综合能效分别为 49.5 %、46 %和 55.1 %,比目前较先进的 IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) (46 %)、F-T 合成油(41 %)和煤制天然气(54 %)分别高 3.5 %、5 %和 1.1 %。碳排放是指生产过程中排放的 CO₂ 当量与输入总煤量的比值。比较不同路线的碳排放,热解为先导的先进发电、F-T 合成油和制天然气过程的碳排放分别为 1.61、1.26、1.19,比目前较先进的 IGCC (2.07), F-T 合成油(1.57)和煤制天然气(1.47)分别低 0.46、0.31、0.28。上述分析表明,以热解为先导的煤综合利用技术具有更高的利用效率和更低的碳排放,表明其更具先进性,是未来煤炭利用的重要发展趋势之一。

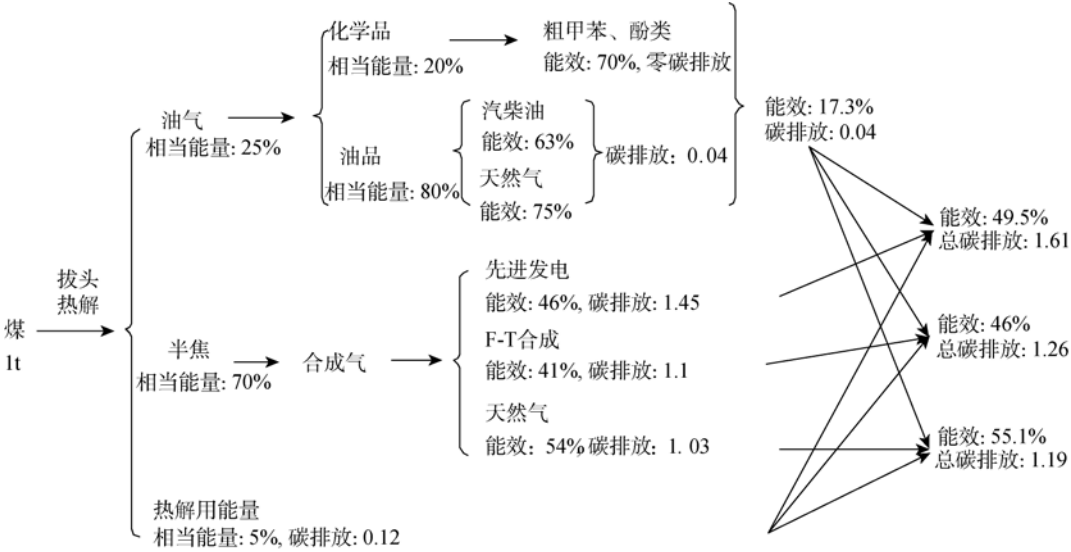


图 2 以煤热解为先导的煤综合利用模式及能效

表 1 煤化工相关产品的单位能耗和排碳量比较

工艺	直接液化	F-T 合成油	煤制天然气	煤制烯烃 (MTO/MTP)	煤制甲醇 (不含煤化工)	煤制甲醚	煤制乙二醇	煤热解合成油
单位能耗/ (GJ · t ⁻¹)	73	120	89 GJ/10 ³ Nm ³	150	42	63	60	95
单位产品耗煤量/ (t · t ⁻¹)	3.5	5~6	2.2~2.6 tce/Nm ³	5~6	1.8	2.2~3	2.5~2.8	3.3~3.4
排入大气碳比例/%	70.0	71.9	67.3	77.8	65.1	67.6	80.9	50
单位产品排 CO ₂ 量/ (t · t ⁻¹)	5~6	6~7	3.5~4.0 t/10 ³ Nm ³	5~6	2.3~2.5	3~4	5~6	4~5

注：由于计算基准和方法有所不同，计算结果略有偏差。
数据来源：除“煤热解合成油”由本文估算外，其余数据源自文献[13]。

4 以煤热解技术为基础的分级混合发电技术

上述以热解为先导的煤高值化、清洁与综合利用，可克服煤的单一利用模式，实现煤的分级转化，是一种充分反映国家战略需求的新型煤利用途径。而且，中国对热解技术拥有完整的自主知识产权，技术路线本身也符合中国煤炭资源的特征。因此，基于煤热解的技术路线可推广应用用于中国的大部分热电及合成气生产过程，实现燃烧和气化用煤的高值与综合转化，而生成的油气产品又能弥补国家在油气资源上的不足和紧张。

因此，在前期技术研究的基础上，中国科学院过程工程研究所又提出了基于煤热解的分级混合发电技术^[14]，利用低温热解技术对煤进行分级提取并利用。其工艺具体为，将产生的焦油提纯

精制生成高品位化学品和液体燃料，产生的热解气用于燃气轮机发电，将热解半焦作为高品位清洁燃料在锅炉内燃烧，产生的蒸汽用于汽轮机发电。该技术是一种利用煤炭本身组成与结构特征实现燃料分级转化、煤清洁高效利用的最佳方式之一。虽然煤热解的油气产率远低于液化和气化过程，但煤热解工艺转化条件温和、工艺流程短、煤种适应性宽、能效高、水耗低、油和气的热值较高。据估算，利用煤热解的混合发电效率为 47 %~50 %，高于 IGCC (46 %) 和超超临界 (45 %) 的发电技术，而成本和复杂性较 IGCC 大大降低。另外，目前国内存在的很多中小型热电厂，主要采用锅炉燃烧蒸汽发电系统，效率较低，发电效率仅为 36 %，而且轮机发电效率随容量增大而带来的影响并不大，因此，可通过热解为基础的分级混合发电技术，热解半焦进入原系统发电，油

气产品用于燃气-蒸汽联合循环发电,其系统效率可达 42%。总之,该技术不仅可用于大型发电厂,达到目前现有煤炭发电系统的最高效率,还可用于采用中、高压参数的小型发电机组,且对小型机组发电效率提高的幅度更大,可实现节能减排的战略指导作用。目前,中国科学院过程工程研究所正在廊坊基地建设煤处理量为 3 000 t/a 的热解中试平台与 700 kg/d 的煤焦油分离加氢精制中试平台,以及集成分级混合发电技术的中试平台,并将与冀州热电厂合作进行示范工程,针对电厂现有的 2×130 t/h 锅炉+2×25 MW 蒸汽机组(发电效率为 31%)进行改造,利用分级混合发电技术改造后的 2×30 t/h 锅炉+2×25 MW 蒸汽机组+30 MW 燃气机组,综合发电效率可达 38%,据估算,可节约标准煤 8.5 万 t/a,CO₂ 减排量可达 21.33 万 t/a。该计划将于 2013 年底完成调试。

5 “低碳”煤热解技术发展的关键问题

目前,在煤炭分级转化技术方面虽然已有较好的积累,但是在分子水平上对煤的结构特征和核心化学反应规律的认识还处于统观和模糊的水平,对传递和反应工程及过程调控的认识还处于经验层面,对复杂产物的组成特征和分离行为仍了解不够,因而过去的工艺大都止步于粗放开发,产品附加值不高。因此,实现煤的高效清洁燃烧和转化不能仅仅依赖对煤炭组成的宏观认识,还必须从分子水平上认识物质的组成和结构,认识不同条件下的化学变化及反应行为。煤炭组成、结构和性质的复杂性决定了其能源合理利用形式的多样性和综合性。显然,进一步加强对分子水平煤结构的认识,揭示自由基反应调控原理和过程强化机制,建立煤结构和热解反应行为间的关系,是煤分级转化利用技术取得突破的关键。

6 小结

针对中国的能源特征,开展以热解为先导的煤炭资源化清洁高效综合利用技术路线,尤其是

最新提出的以煤热解为基础的分级混合发电技术,不仅能充分利用高挥发分的褐煤资源,而且通过热解析出挥发分生成液态焦油以提取高价值的化学品,并与生成的气体和半焦用于蒸汽-燃气轮机联合发电技术集成,还可对国内现有的中小型发电厂进行改造,以实现节能减排。因此,力求解决制约热解技术应用的关键科学和技术问题,研发煤炭热解定向转化的煤炭分级综合利用制备油气产品的技术以及混合发电成套技术,对于实现中国煤炭资源的资源化清洁高效利用并带动煤热解制油气并联产发电的战略性新兴产业的发展具有十分重要的战略意义。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中华人民共和国 2002-2011 年国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2012-02-22)[2012-07-15]. http://www.stats.gov.cn/tjgb/ndtjgb/qgndtjgb/t20120222_402786440.htm.
- [2] 严陆光, 陈俊武. 中国能源可持续发展若干重大问题研究[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] 姚建中, 郭慕孙. 煤炭拔头提取液体燃料新工艺[J]. 化学进展, 1995, 7(3): 205-208.
- [4] 郭慕孙. 煤拔头工艺[C]// 中国科学院第九次院士大会报告汇编. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 王杰广, 吕雪松, 姚建中, 等. 下行床煤拔头工艺的产品产率分布和液体组成[J]. 过程工程学报, 2005, 5(3): 241-245.
- [6] 温亮, 岑建孟, 石振晶, 等. 气化床炉温对热电气焦油多联产技术的影响[J]. 动力工程, 2009, 29(8): 789-793.
- [7] 吕清刚, 刘琦, 那永洁, 等. 双流化床低温煤热解工艺探索[J]. 中国煤炭, 2009, 35(6): 71-76.
- [8] 王志峰, 梁鹏, 董众兵, 等. 循环流化床多联产洁净煤技术的研究及应用[J]. 煤化工, 2005, 5: 22-26.
- [9] Zhang X, Strømman A H, Solli C, et al. Model-centered approach to early planning and design of an eco-industrial park around an oil refinery[J]. Environmental science & technology, 2008, 42(13): 4958-4963.
- [10] Hertwich E, Zhang X. Concentrating-solar biomass gasification process for a 3rd generation biofuel[J]. Environmental science & technology, 2009, 43(11): 4207-4212.
- [11] Zhang X, Li C, Fu C, et al. Environmental impact assessment of chemical process using the green degree method[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(4): 1085-1094.
- [12] 邢秀峰, 许相波, 雷小云, 等. 以煤热解为基础的多联

- 产系统的热效率分析[J]. 中国能源, 2007, 29(1): 42-44.
- [13] 陈俊武. 我国低碳经济战略下煤化工产业[J]. 石油化工, 2010, 39(增刊): 13-17.
- [14] 宋文立, 李俊峰, 李静海, 等. 基于固体燃料热解和半焦燃烧的分级混合发电系统及方法: 中国, CN 2011-10144144.0[P]. 2011-11-30.

Application and Development of Pyrolysis Technology in Low-Carbon Economy

Hao Lifang, Song Wenli, Zhang Xiangping, Li Hongzhong

(State Key Laboratory of Multiphase Complex systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: The efficient, clean and low carbon utilization is the leading direction of research and development of coal utilization technology. In China, the low rank coal, represented by lignite and subbituminous coal, is dominating in coal resources, accounting for more than 55%. Low rank coal is characterized with lower coalification degree, higher volatile matter and moisture content, which lead to low efficiency in direct combustion and gasification process. Therefore, a staged conversion technology based on coal pyrolysis, and the pyrolysis technology with the features of mild conditions, simple process, wider applicability of coal, higher energy efficiency, lower water consumption, especially pyrolysis bridged hybrid power generation technology is proposed as a promising trend in research field. The process takes full advantage of coal composition characteristic to extract gas, liquid fuel, chemicals, and combined hybrid power generation. This technology can realize the improvements in energy efficiency, coal-fired efficiency, power generation efficiency, and the reduction of coal consumption, by upgrading processing, clean coal-fired of industrial boilers, integrating highly efficient steam-gas turbine combined cycle power generation technology. It aims to enhance coal comprehensive utilization efficiency, decrease pollutant and CO₂ emission, and in the end promote the development of science and technology of high efficient low-carbon utilization of low rank coal.

Key words: low-carbon economy; coal topping; poly-generation; hybrid power generation system; carbon emission