

2013.11.13

# 煤质和利用途径的关系—物尽其用

中科院山西煤化所

李文

liwen@sxicc.ac.cn

# ◆ 煤的利用途径及对煤质的要求

- 燃 烧
- 焦 化
- 直接液化
- 气 化

# 煤质对燃烧过程的影响

最早和最主要的利用方式，提供热能和电能

- 加热和干燥
  - 析出挥发分和形成残焦
  - 挥发分和残焦的着火、燃烧
  - 灰渣的形成
- 燃烧时间的10%
- 燃烧时间的90%

C	H	N	S	矿物质
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	灰

# 煤质对燃烧过程的影响

## 燃烧过程最关心的煤质

- 发热量：1度电 = 360 g 标准煤
  - 灰分、水分和硫含量
- } 工业分析

总体上，高发热量，低灰、低硫、低水是燃烧有利的。

理论上，所有煤种均可燃烧，但  
焦煤浪费；褐煤水高、效率低

# 煤质对燃烧过程的影响

水分：一般要求  $M < 15\%$

>10%后，每增加1%，锅炉热效率下降0.07%。

硫含量：

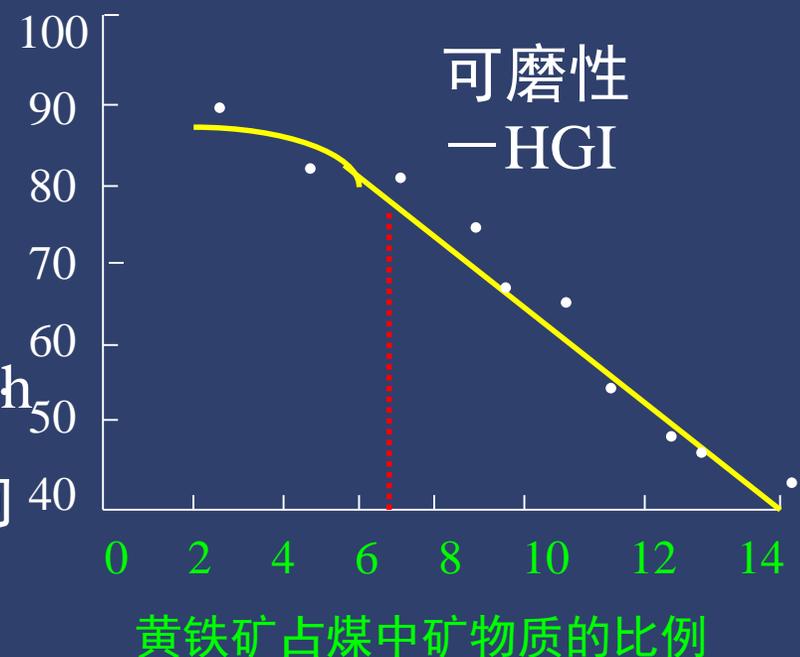
一般要求 >2%的高硫煤，少用

脱硫成本：

$S < 1\%$ ，16元/MW h； $S > 1\%$ ，22元/MW h

硫中黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )含量越低越好，影响

可磨性，能耗及设备磨损



# 煤质对燃烧过程的影响

灰分：一般要求  $A < 20\%$

灰含量高 {

- 未燃烬碳含量增加
- 燃烧火焰不稳定
- 灰的熔融与烧结影响传热
- 锅炉热效率下降

循环流化床(CFB)燃烧对灰分要求低

A可达60-70%

## 煤质对燃烧过程的影响

- 灰成分通过影响软化温度，从而影响结渣特性
- 结渣倾向性与灰的软化温度和煤的发热量同时相关

$$\text{结渣率, \%} = 44.7 + 1.79 A - 0.03 ST$$

指 标	结渣倾向性	软化温度/ST	发热量/Q <sub>net,ar</sub>
灰熔融性	不易结渣	>1350 ℃	>12.5 MJ/kg
		不 限	≤12.5 MJ/kg
	易 结 渣	≤1350 ℃	>12.5 MJ/kg

发热量高时，希望  $ST > 1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以避免结渣

## 煤质对燃烧过程的影响

**挥发分**：维持火焰稳定，一般要求  $V_{daf} \geq 22\%$

$V_{daf} < 10\%$ 时，燃烧特性变差，易熄火

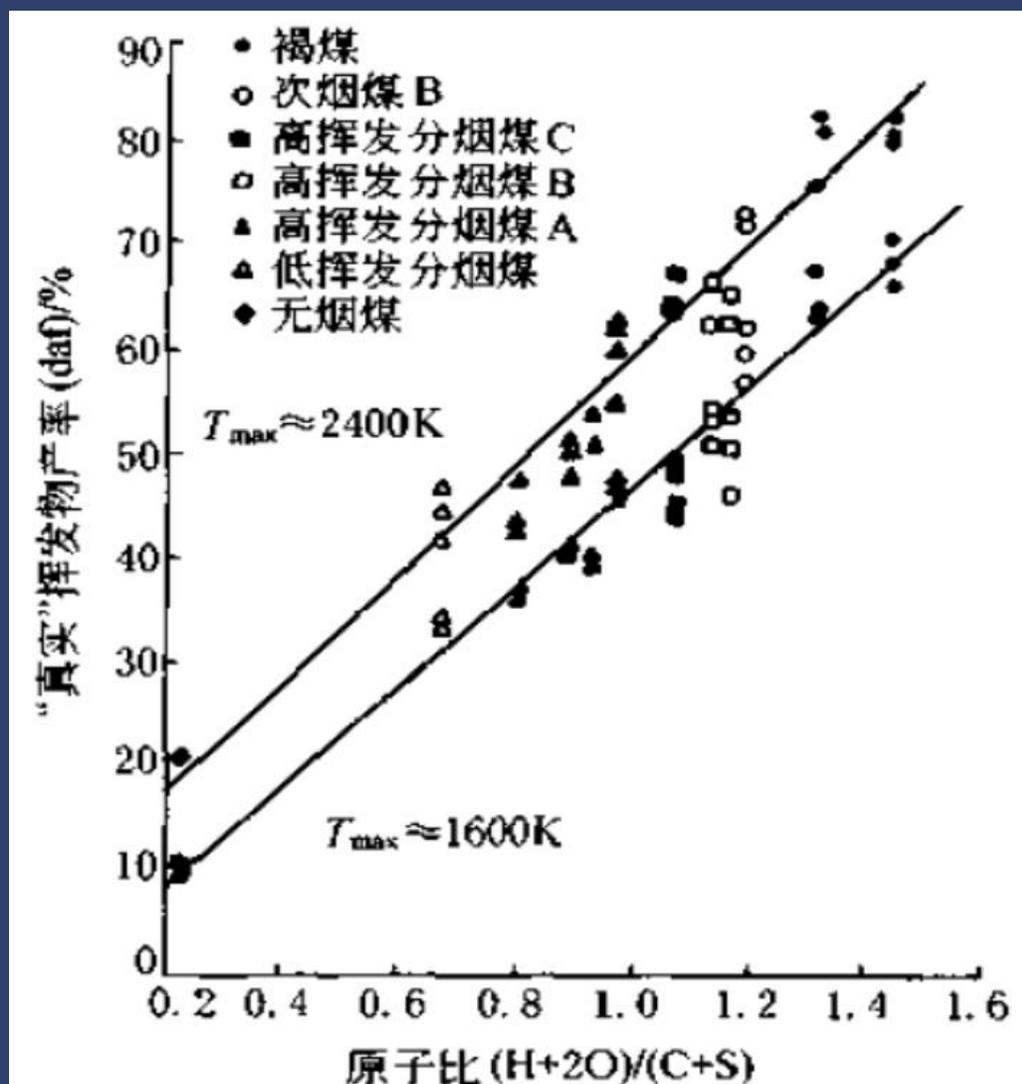
**挥发分  $V_{daf}$  的测定：**

**实验室分析 V-lab**：900 ℃，7 min，几十K/min

**燃烧工况 V-boiler**：1500 ℃，3-5 s， $10^3$  K/s

$V\text{-lab} / V\text{-boiler} = 1: 1.5\text{-}2.3$ ; 后者要高

# 煤质对燃烧过程的影响



## 真实挥发分 V-boiler

随 $(\text{H} + 2\text{O})/(\text{C} + \text{S})$   
原子比增加而线性  
增加，可通过元素  
分析结果而预测。

# 煤质对燃烧过程的影响

## 微量元素氟与氯—

有害元素，越低越好： $Cl < 0.25\%$ ;  $F < 120 \text{ ppm}$



腐蚀锅炉、管道  
及烟气净化设备

F在煤中主要以无机物形式存在，其含量与煤的灰分呈正相关关系，相关系数0.85

提高入选率



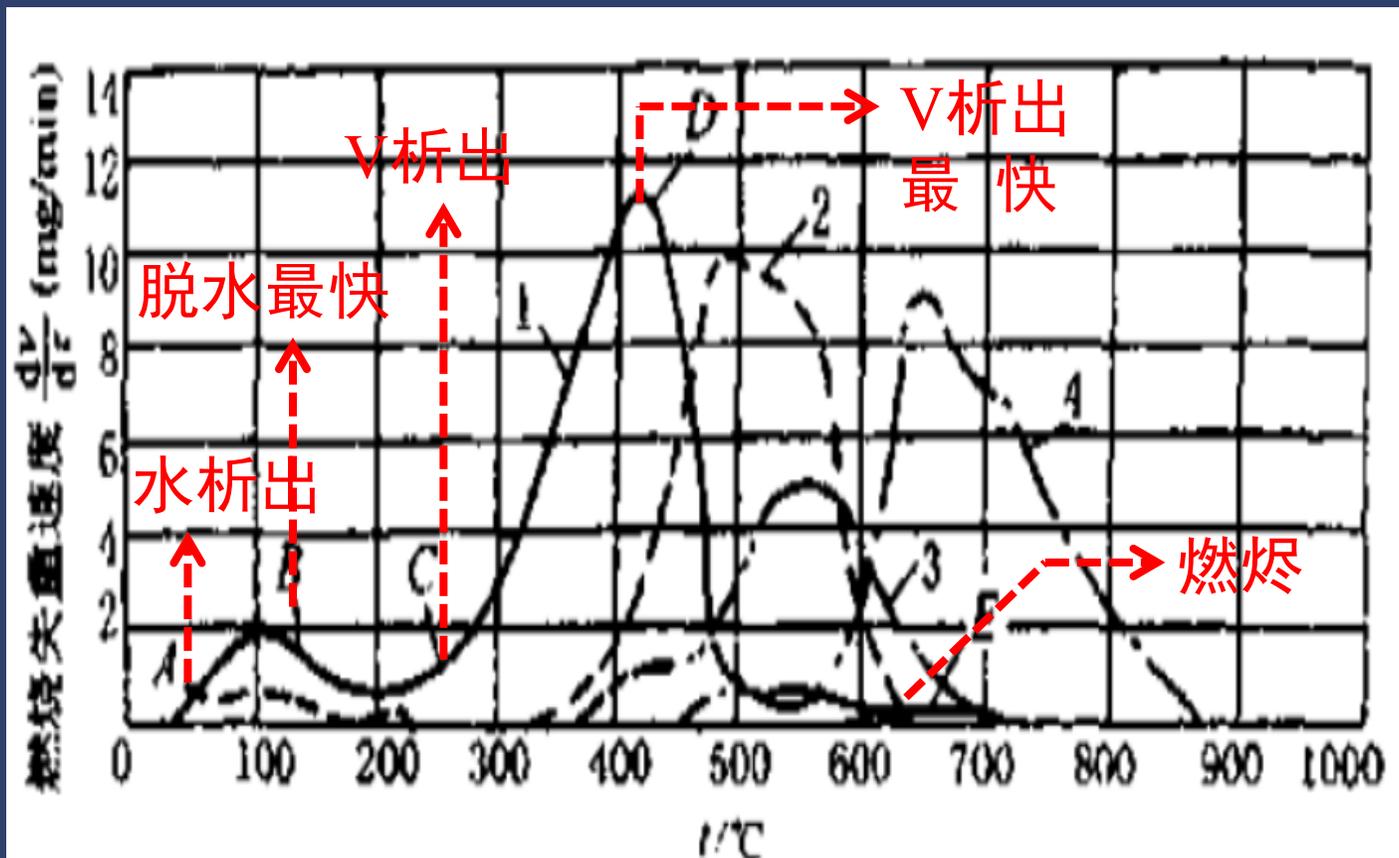
降低灰分

降低F的排放  
和危害

## 燃烧对煤质的关注度排序

1. 发热量 (水分、灰分) — 发电效率
2. 硫含量 — 烟气净化成本
3. 挥发分 — 着火与燃烧特性
4. 灰的熔融性 (软化温度) — 炉内结渣
5. 可磨性 — 备煤成本
6. 微量元素 (F, Cl) — 污染及腐蚀

## 燃烧特性的评价方法—热天平的DTG曲线



1-褐煤

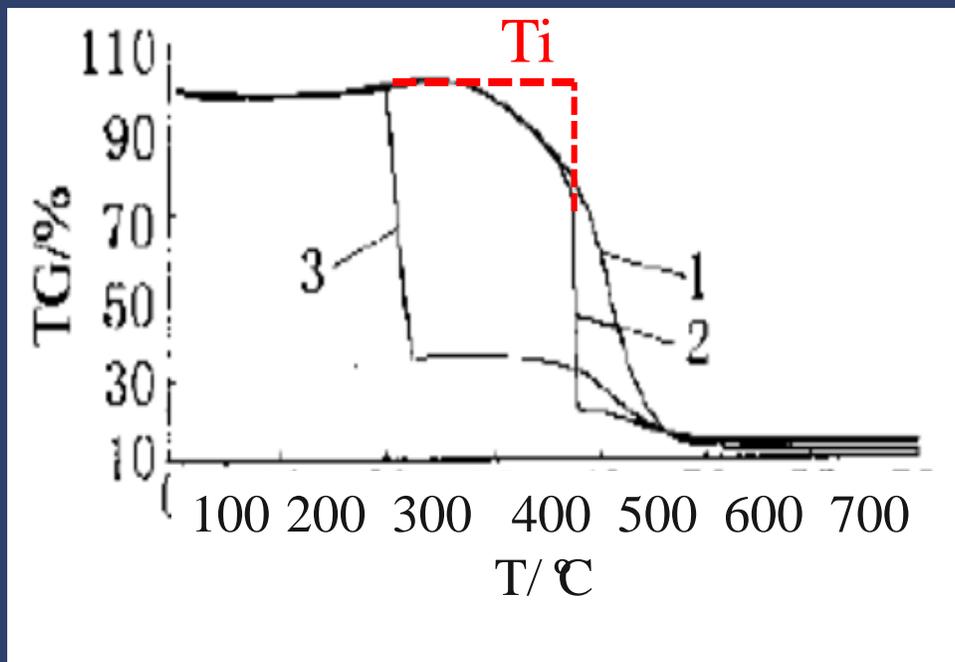
2-烟煤

3-高灰烟煤

4-无烟煤

燃烧失重峰温区向高温移动，着火性能差

# 燃烧特性—着火温度—热天平的TG曲线



- 1-缓慢燃烧
  - 2-V析出、燃烧后半焦
  - 3-V与半焦同时燃烧
- (煤样量大或升温速率较快时发生)

曲线类型为第2类时，  
适合于着火温度的确定

热重测定着  
火特性条件

10 mg, 10 °C/min  
N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 50:10 ml

# 燃烧特性的评价方法—着火温度指数

用10 °C/min时测定的着火温度， $T_{i,10}$

作为比较不同煤种的着火温度指数

对该升温速率下，不是第二类曲线时，提高升温速率测定

20 °C / min:

$$T_{i,10} = 0.9947 T_{i,20} + 8.4525 \quad (R=0.9909)$$

30 °C / min:

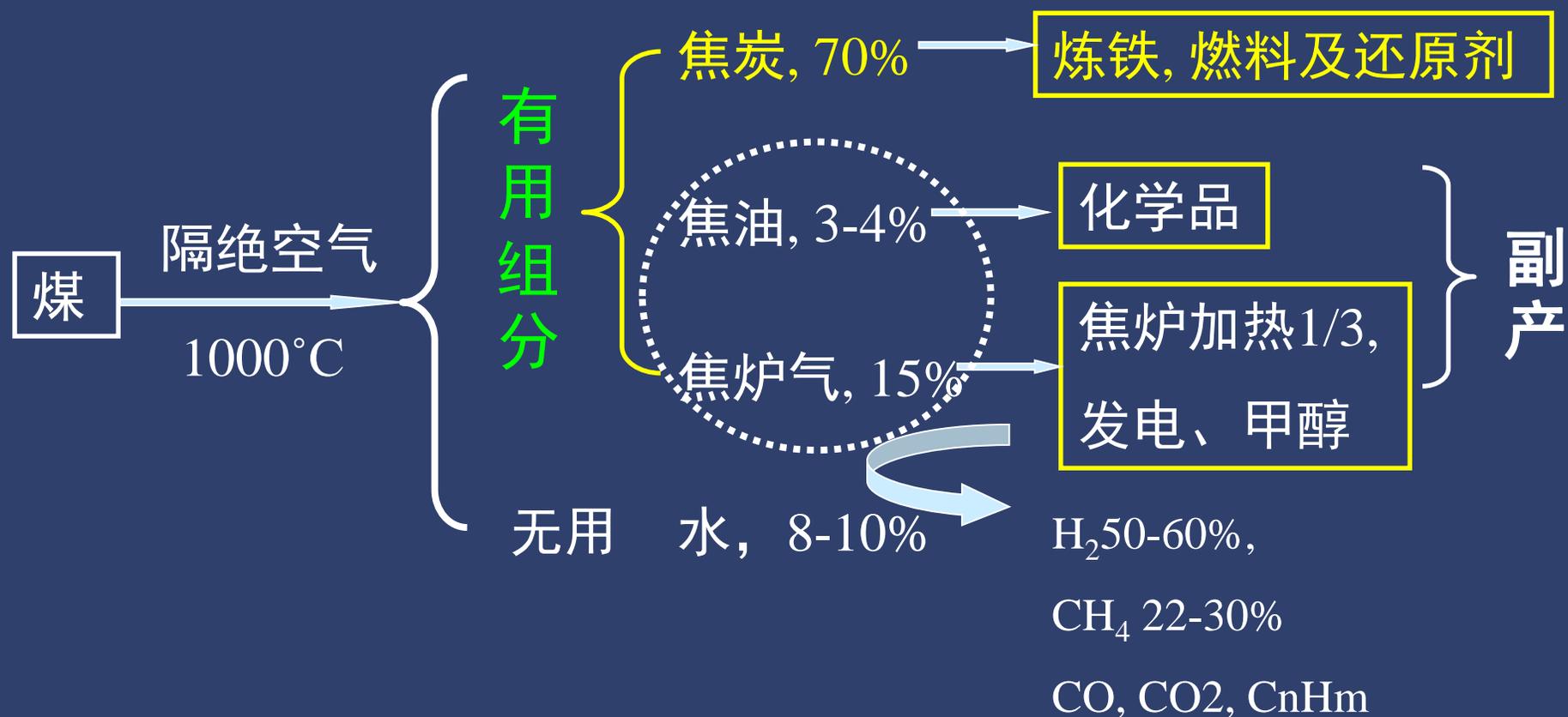
$$T_{i,10} = 0.9312 T_{i,30} + 41.801 \quad (R= 0.9707)$$

# ◆ 煤的利用途径及对煤质的要求

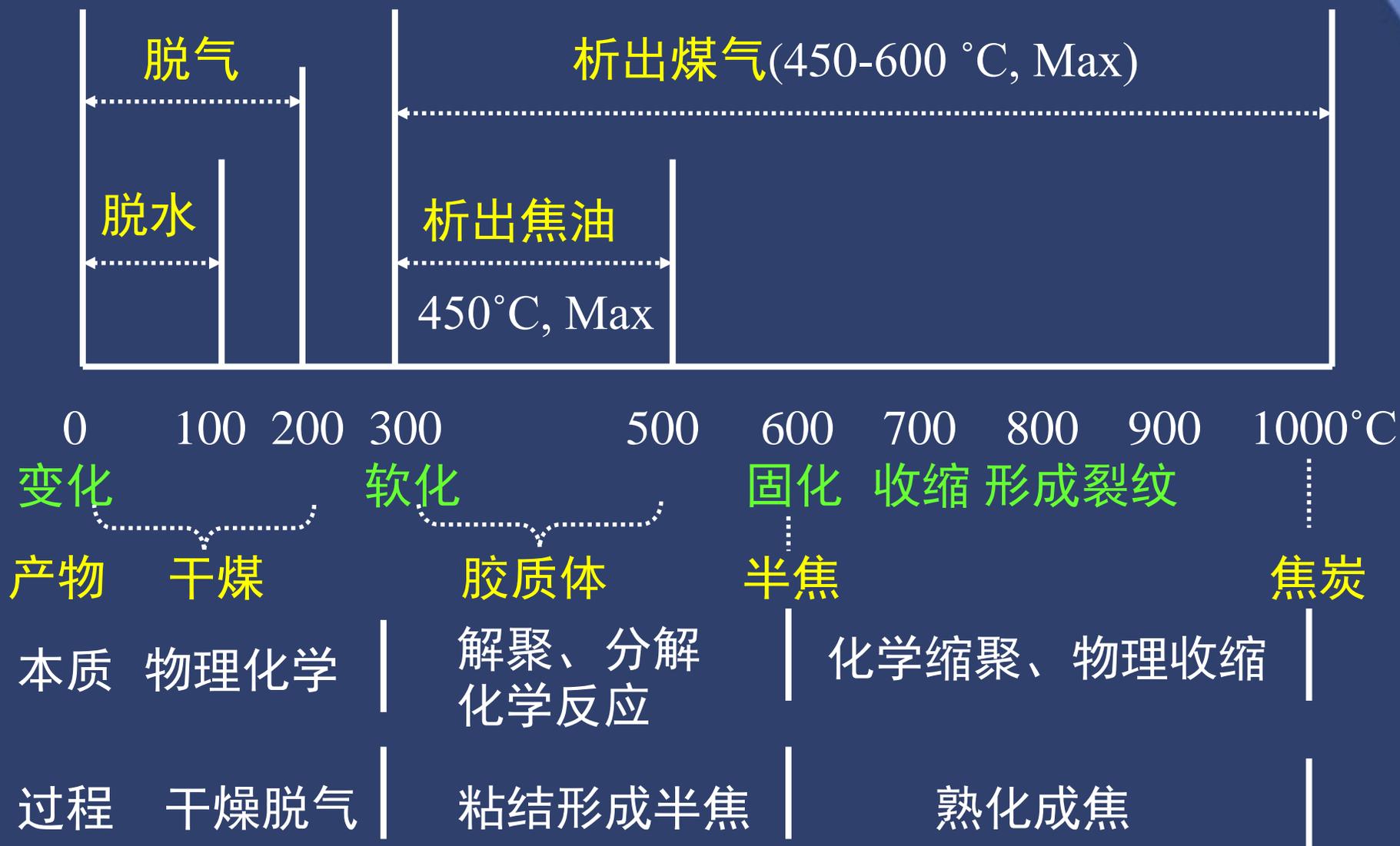
- 燃 烧
- 焦 化
- 直接液化
- 气 化

# 煤的焦化—高温热解/干馏

最成熟的工艺，第二大利用方式

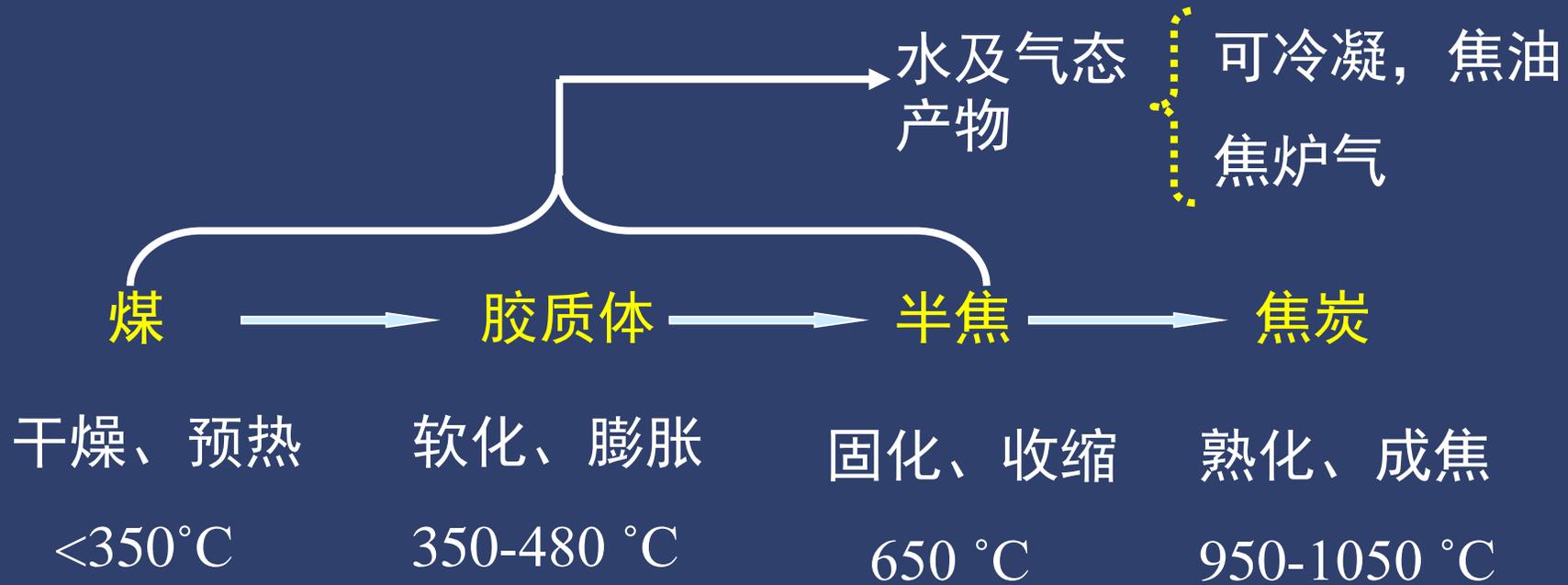


# 煤的热解—典型烟煤



# 煤的焦化

## 煤的成焦过程



气、液、固  
三相共存体



## 煤的焦化

### 焦炭质量要求

类别	灰	硫	挥发分	水分	磷
高炉焦	<15%	<1%	<1.2%	<6%	<0.02%
铸造焦	<12%	<0.8%	<1.5%	<5%	—

# 煤的焦化

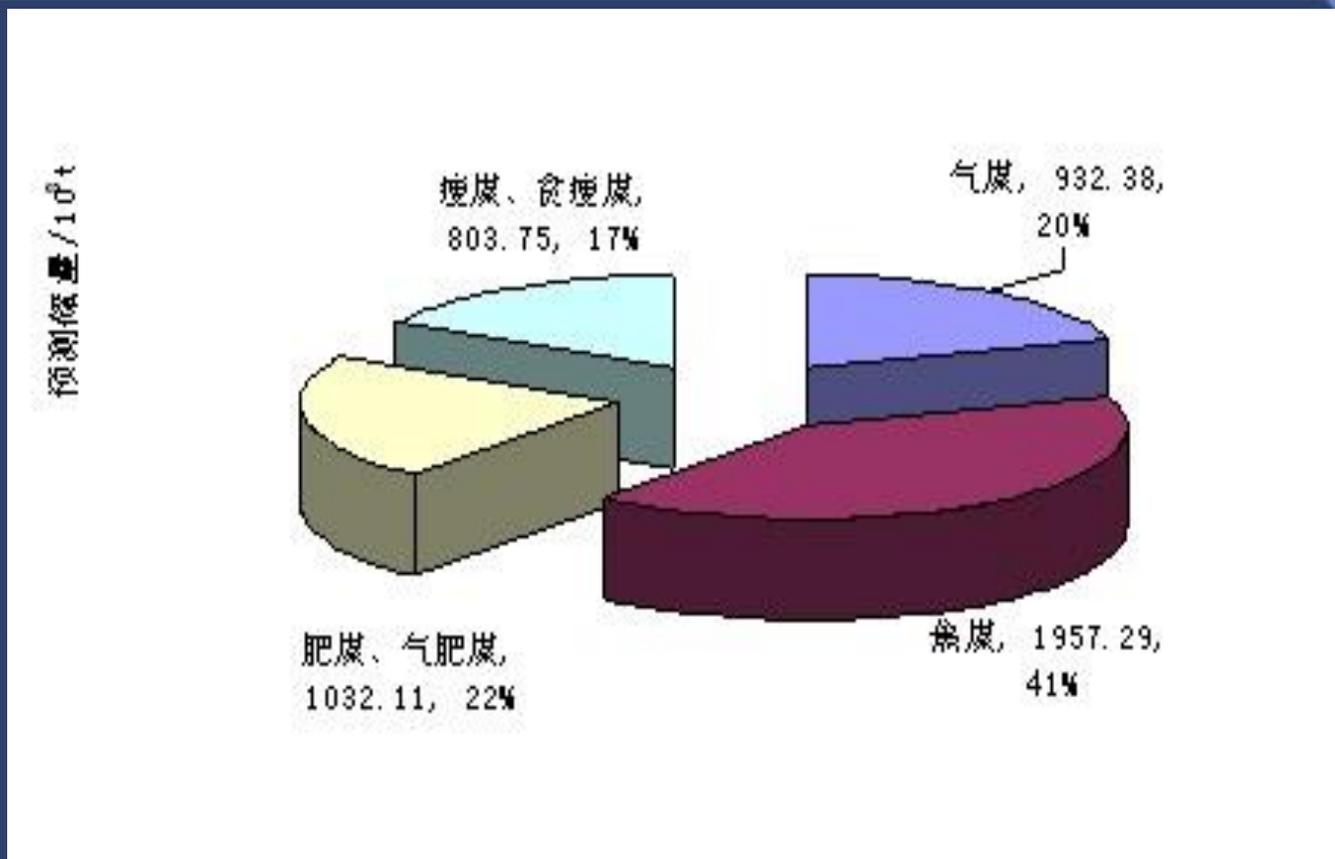
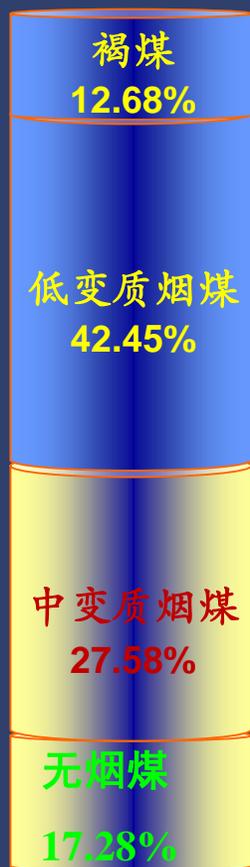
## 炼焦用煤质要求

- 工业分析：M<10%，A<12% ( $A_{\text{coke}}=1.4 A_{\text{coal}}$ )，S<1%，V=18-30%
- 粘结性指标：胶质层厚度Y>15-20 mm，粘结指数G =58-72

## 单种焦煤炼焦：

- 储量不足
- 膨胀压力大，推焦（出焦）困难，炉体损坏
- 挥发分少，焦油收率低

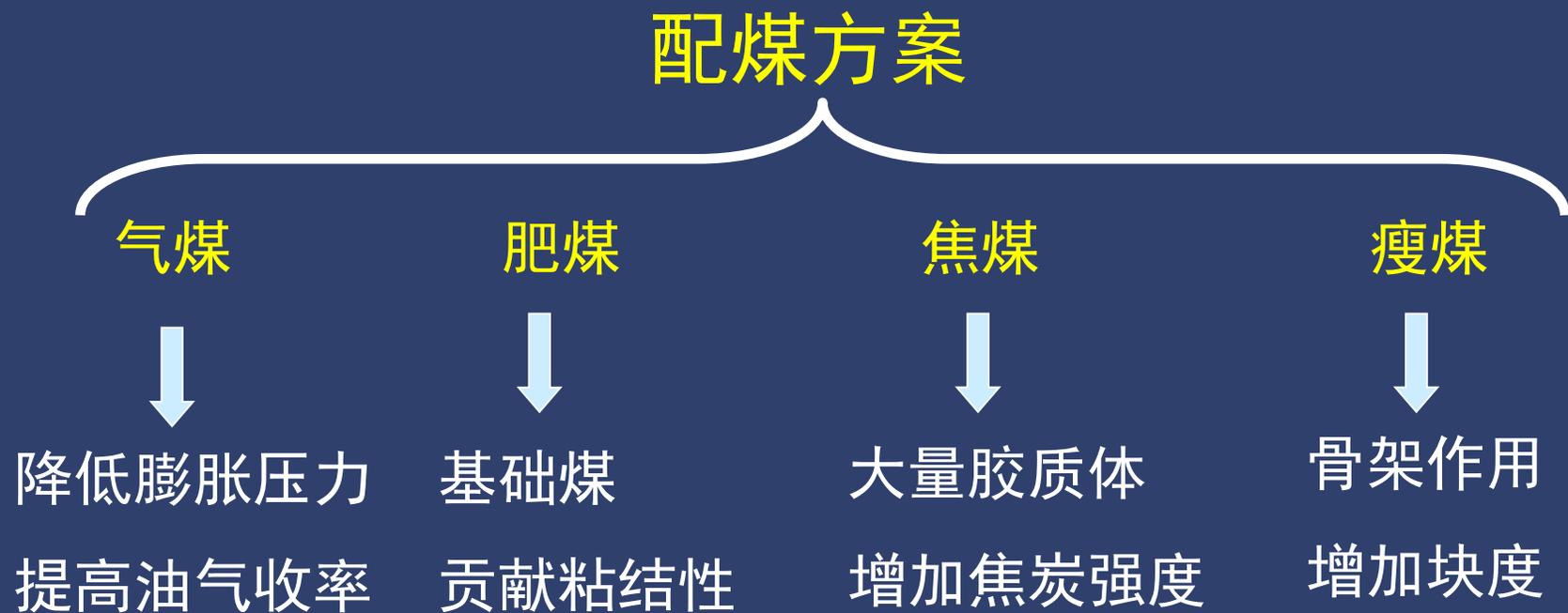
# 煤的焦化



焦煤 ≠ 炼焦煤

Coking coal ≠ Coke-making coal

# 煤的焦化



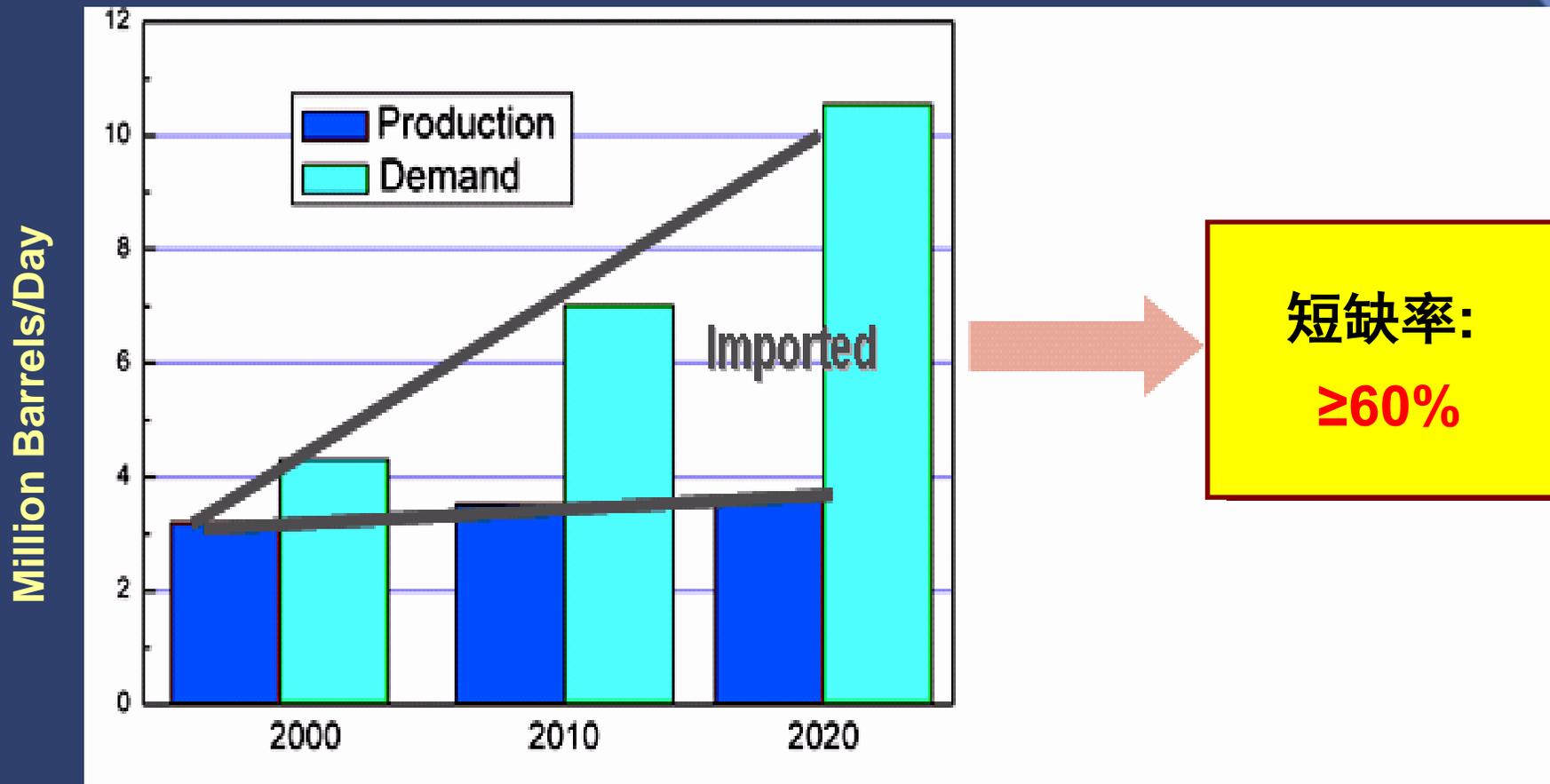
**原则：** 满足焦炭质量前提下，少用焦煤，多用气煤增加化学品

200 Kg 或 40 Kg 小焦炉试验，验证配煤方案

# ◆ 煤的利用途径及对煤质的要求

- 燃 烧
- 焦 化
- 直接液化
- 气 化

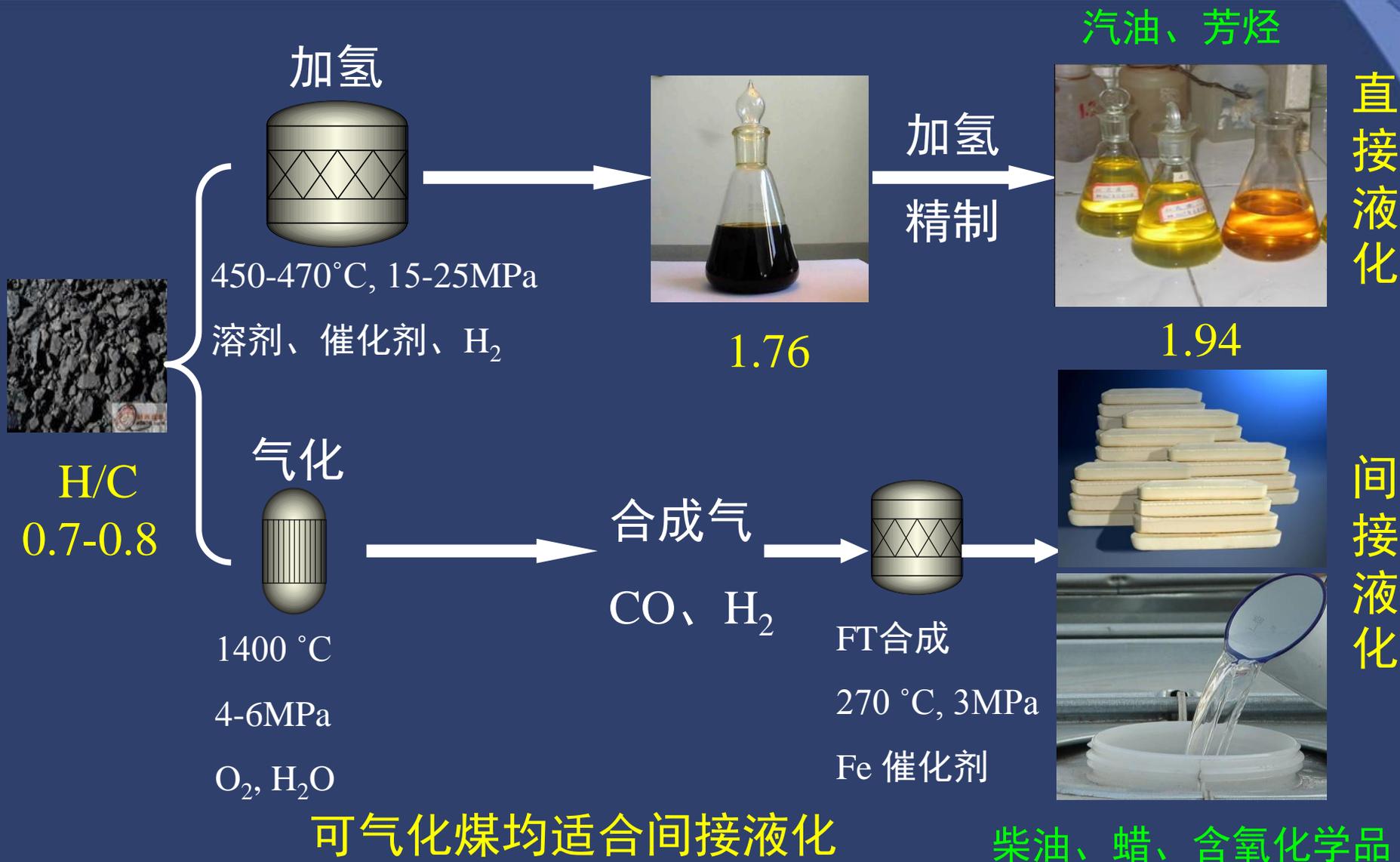
## 煤的液化



2009年起，进口量>50%；2012年达2.7亿吨（56%）。

只有煤制油技术(煤液化)可部分弥补或缓解石油进口的压力

# 煤的液化



# 煤的直接液化

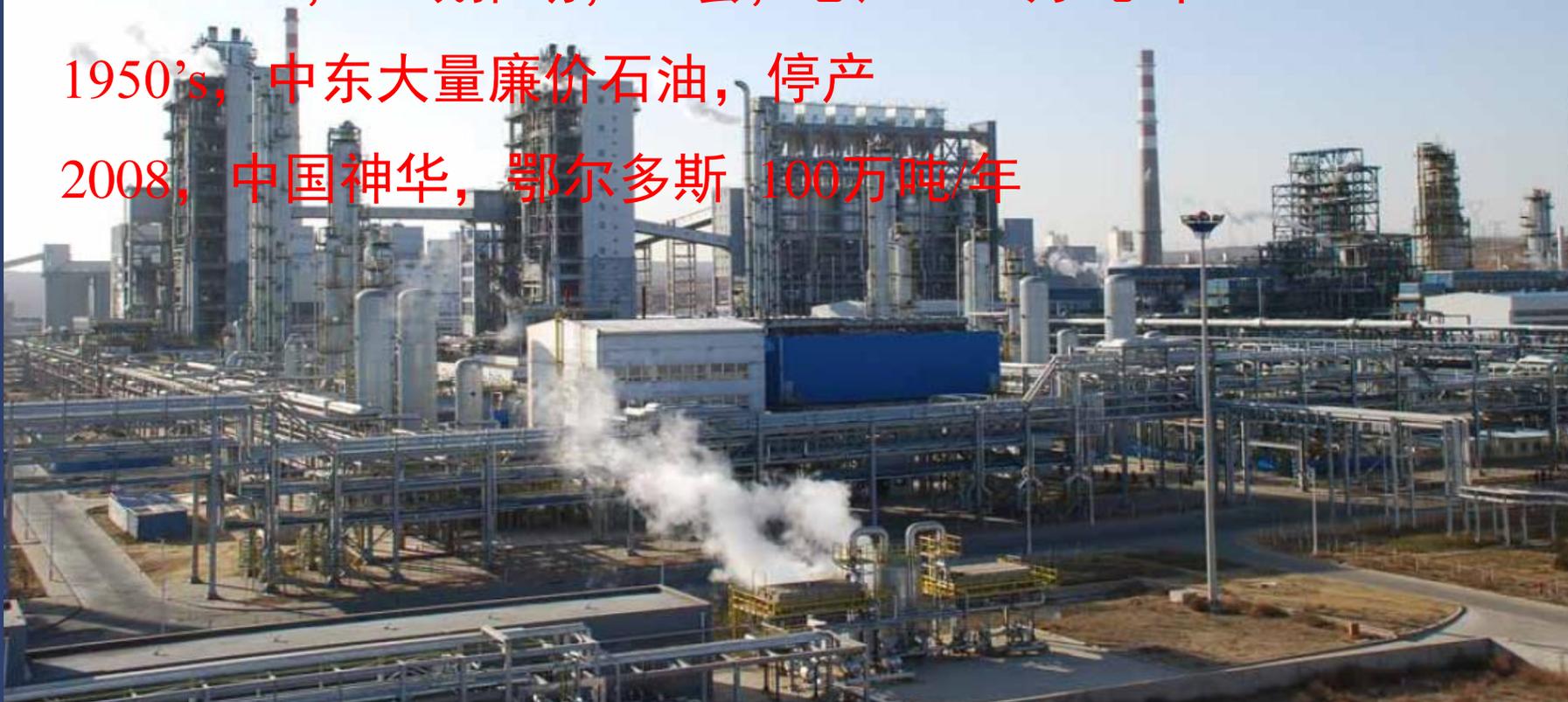
1913, 德国 高压加氢技术研发

1927, 德国 首个煤直接液化工厂, 10万吨/年

1936-1943, 二战推动, 11套, 总产 400 万吨/年

1950's, 中东大量廉价石油, 停产

2008, 中国神华, 鄂尔多斯 100万吨/年



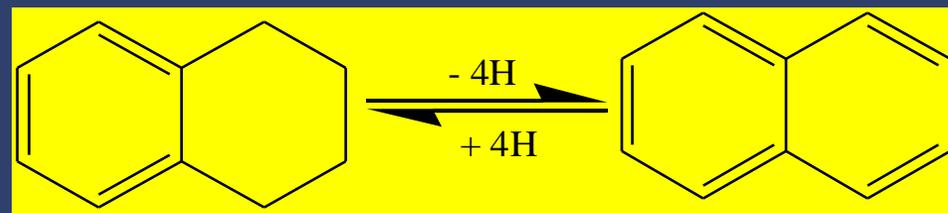
# 煤的直接液化

## 煤加氢过程中的化学反应

- 热解：第一步，桥键断裂，生成自由基



- 供氢：稳定自由基，反应初期溶剂供氢为主，从气相传递氢

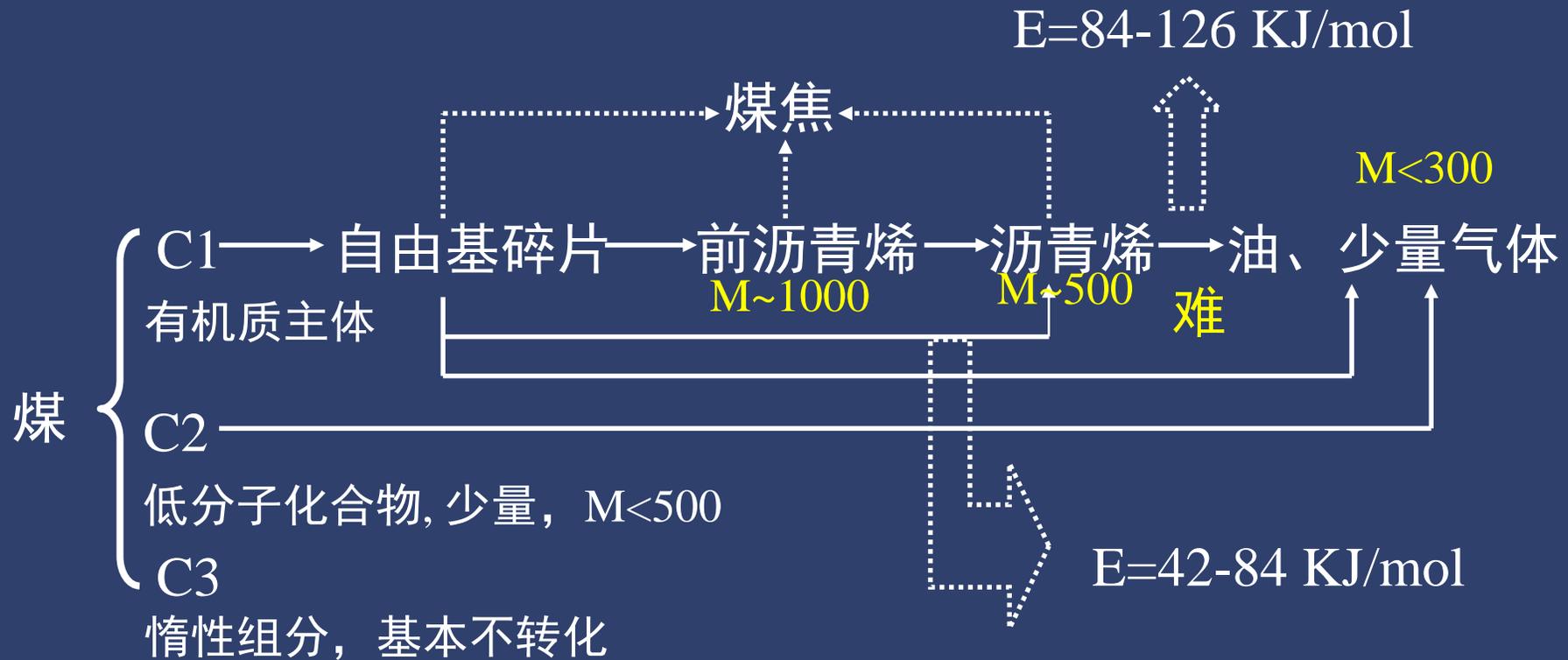


四氢萘

- 脱杂原子：O、S、N
- 加氢裂解：主要反应，多环芳烃饱和、环破裂、脱烷烃
- 缩聚：高温、长时或供氢不足，逆反应缩聚为大分子

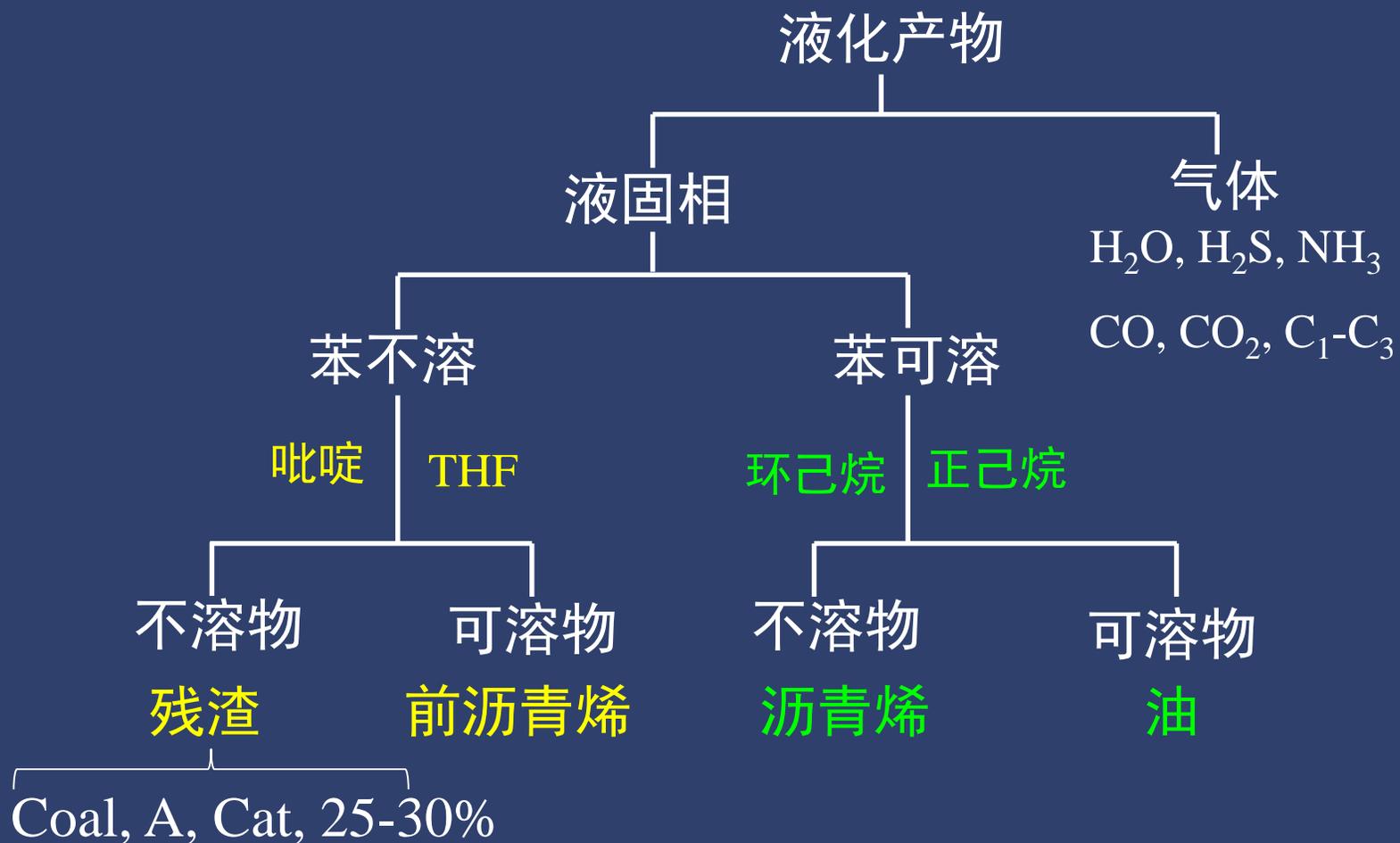
# 煤的直接液化

## 反应历程



# 煤的直接液化

## 液化产物分析



# 直接液化对煤质的要求

煤 阶

年老褐煤

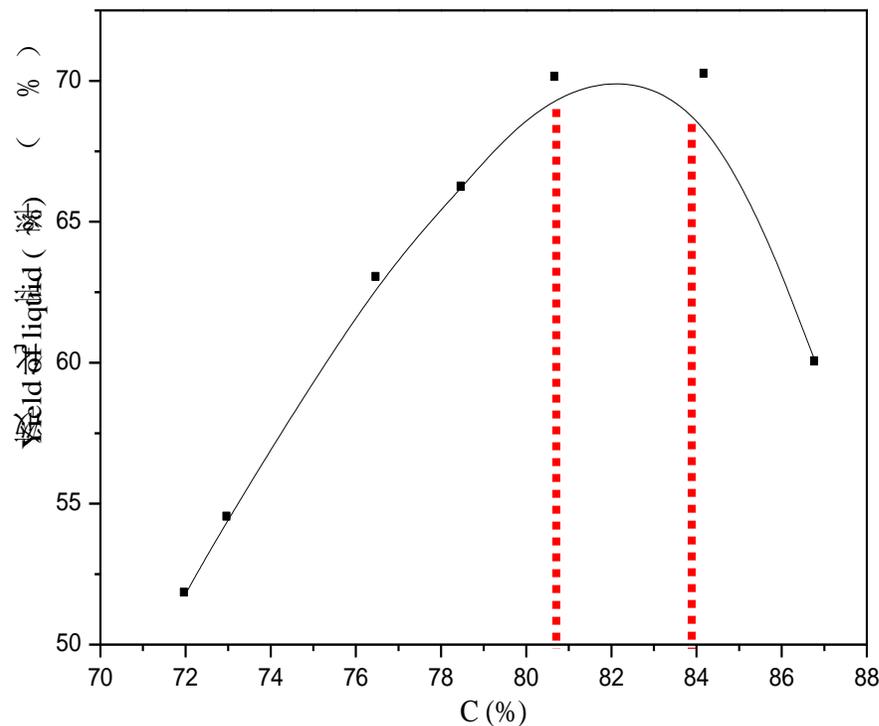
年青烟煤(高挥发分)



镜质组最大反射率 $R_{max}=0.5-0.9\%$

转化率/Conv. =

$$80.2 - 1.1C_{daf} + 0.78(O_{daf} + N_{daf}) + 1.4 V_{daf}$$



煤加氢液化过程中液体收率与煤化程度的关系

# 直接液化对煤质的要求

---

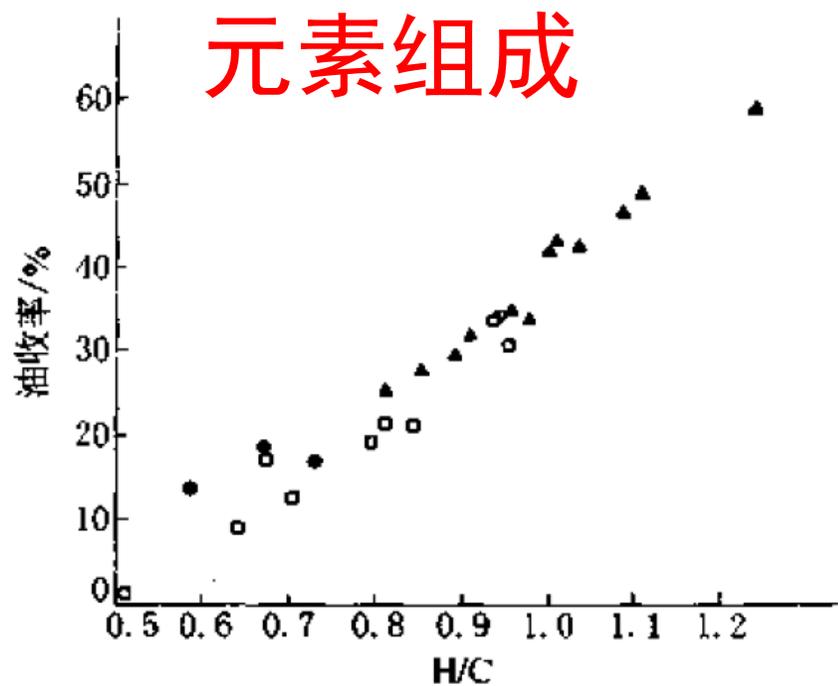
## 硫含量

- 硫在燃烧和焦化中是有害的，但对液化有催化作用
- 煤中黄铁矿硫比有机硫的催化性能要好
- 有机硫类型对液化转化率的影响尚不清楚

中等变质程度的高硫煤的液化转化率：

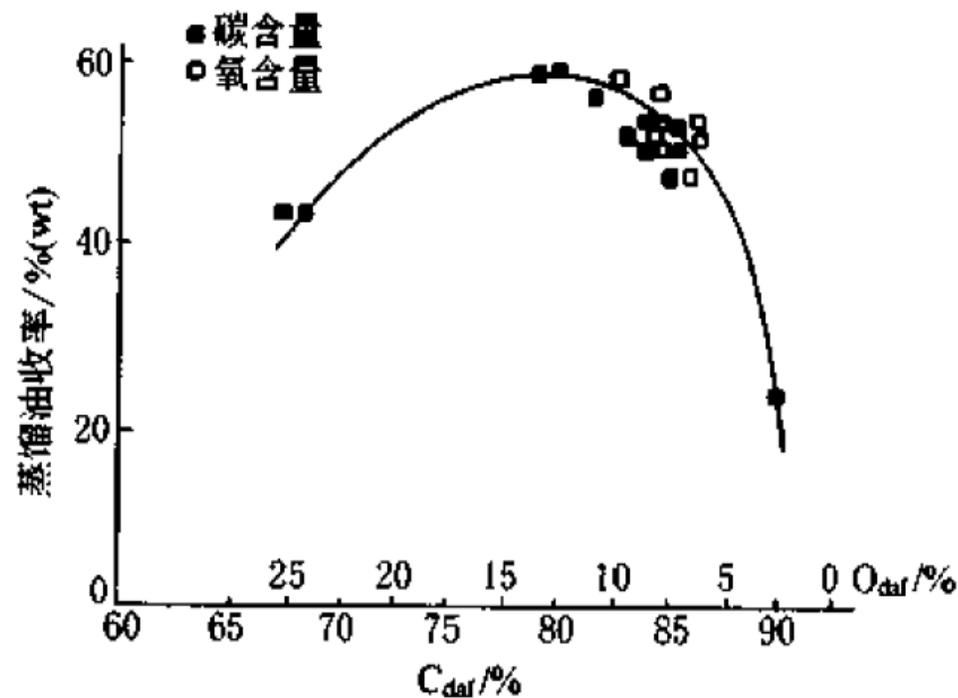
$$\text{转化率/Conv.} = 0.86 V_{\text{daf}} - 22.8 R_{\text{max}} + 1.39 S_t + 39.0$$

# 直接液化对煤质的要求



- 中高挥发分次烟煤及烟煤
- 低挥发分的次烟煤 ▲-褐煤

油收率随H/C比而增加



O:10-15%; C:78-83%;油收率最高

这与煤阶的变化规律一致

# 直接液化对煤质的要求

## 无机组分/矿物质

- 一般，灰分 $A < 10\%$ ，过程效率看，越低越好。
- 对液化有利 (催化作用):
  - 黄铁矿，尤其是细分散型(浸染状)的，效果最好。
  - 碱金属及碱土金属阳离子(高Na煤, 液体产物黏度↓,有利)
- 对液化不利:

高钙褐煤 → 碳酸钙沉积 → 恶化传热  
引起堵塞

## 直接液化—高水褐煤

褐煤加氢活性高，但氧含量也高(15-30%)，氢耗高

褐煤高水分、高氧，采用CO或合成气代替H<sub>2</sub>

(1) 水煤气变换反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

(2) 煤中氧与CO反应生成CO<sub>2</sub>，降低氢耗

煤种	加氢介质	转化率,%	液收率,%
烟煤	H <sub>2</sub>	32	13
C 83%	CO + H <sub>2</sub> O	43	22
褐煤	H <sub>2</sub>	45	23
C 72%	CO + H <sub>2</sub> O	67	54

# 直接液化用原料煤的要求汇总

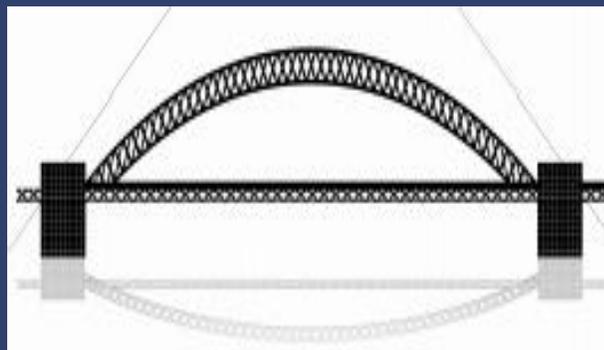
项目	符号	指标	
全水分	$M_t/\%$	褐煤	$\leq 35.0$
		烟煤	$\leq 16.0$
灰分	$A_d/\%$	1级	$\leq 8.00$
		2级	8.01~12.00
挥发分	$V_{daf}\%$	$> 35.00$	
氢碳原子比	H/C (daf)	$> 0.75$	
惰质组含量	I(去矿物)/%	1级	$\leq 15.00$
		2级	15.01~45.00
哈氏可磨指数	HGI	$> 50$	
镜质体反射率	$R_{max}/\%$	$< 0.65$	

# ◆ 煤的利用途径及对煤质的要求

- 燃 烧
- 焦 化
- 直接液化
- 气 化

# 煤的气化

煤（固体）



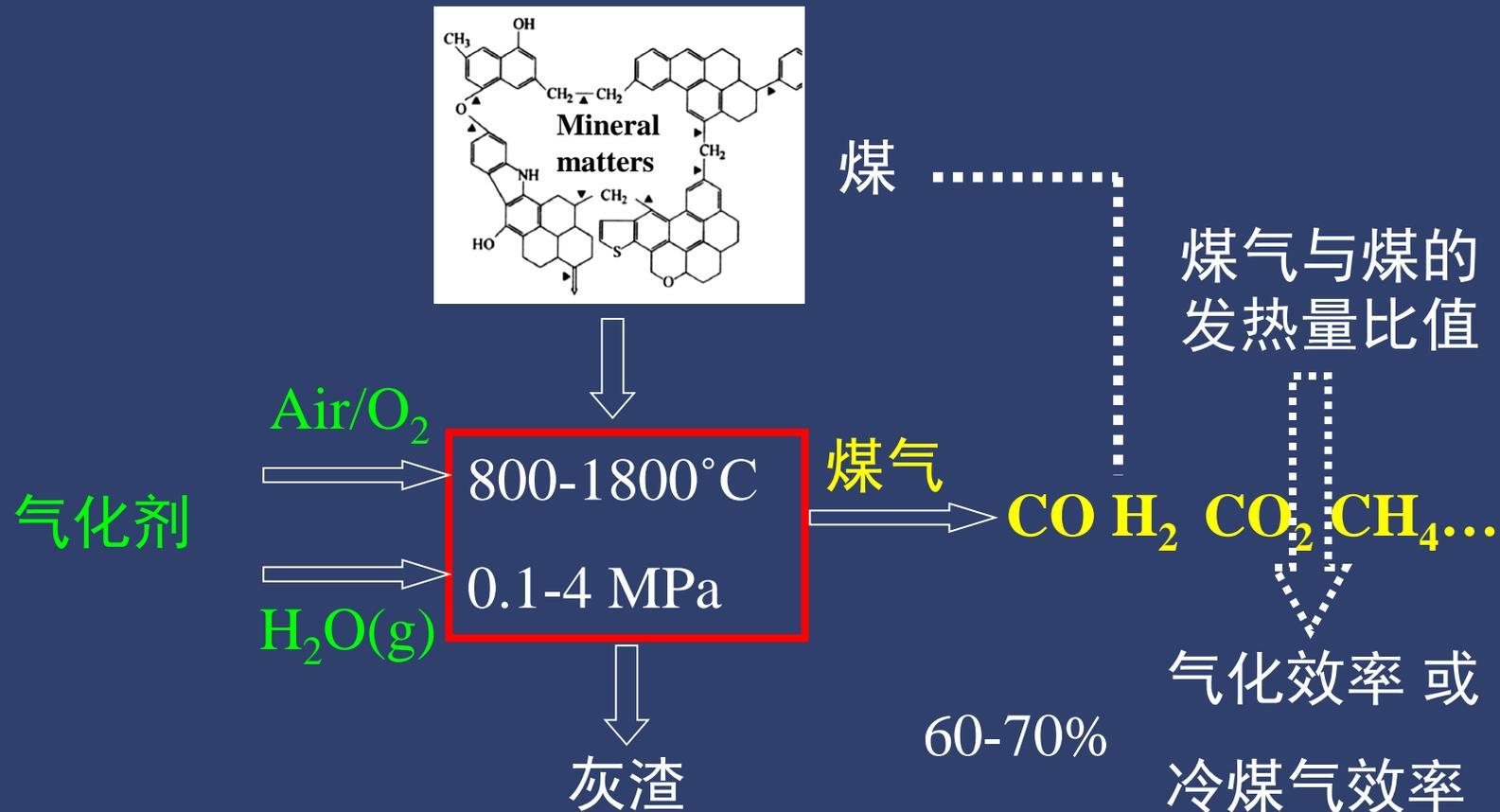
煤化工产品  
(气体和液体)

燃 气  
氨-化肥  
甲 醇  
汽 油  
柴 油  
二甲醚  
烯 烃  
氢 气  
.....

煤制液体燃料和化学品的桥梁  
煤化工的龙头技术

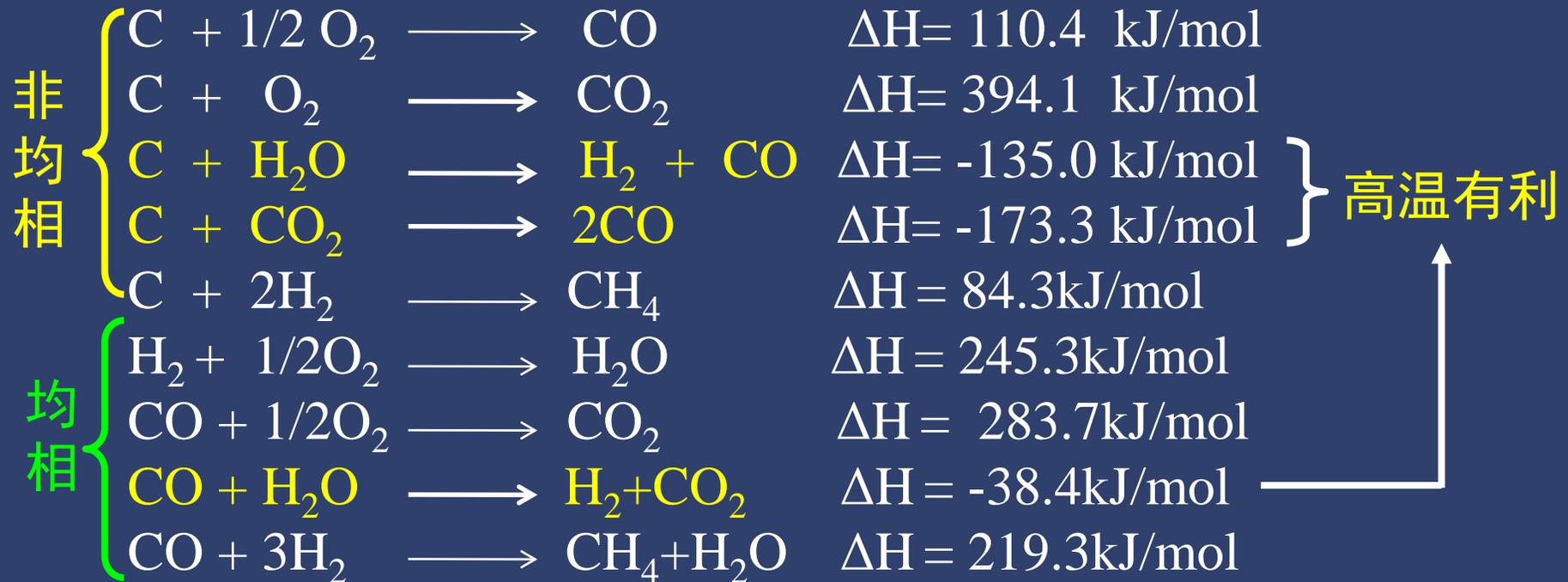
# 煤气化概念

煤与**气化剂**（空气、氧气或水蒸气）在一定**温度**和**压力**下进行反应，煤中可燃部分转化为气体，矿物质以渣的形式排出。



# 煤气化基本化学反应

考虑煤的气化过程仅有固定碳、水蒸气和氧参加：

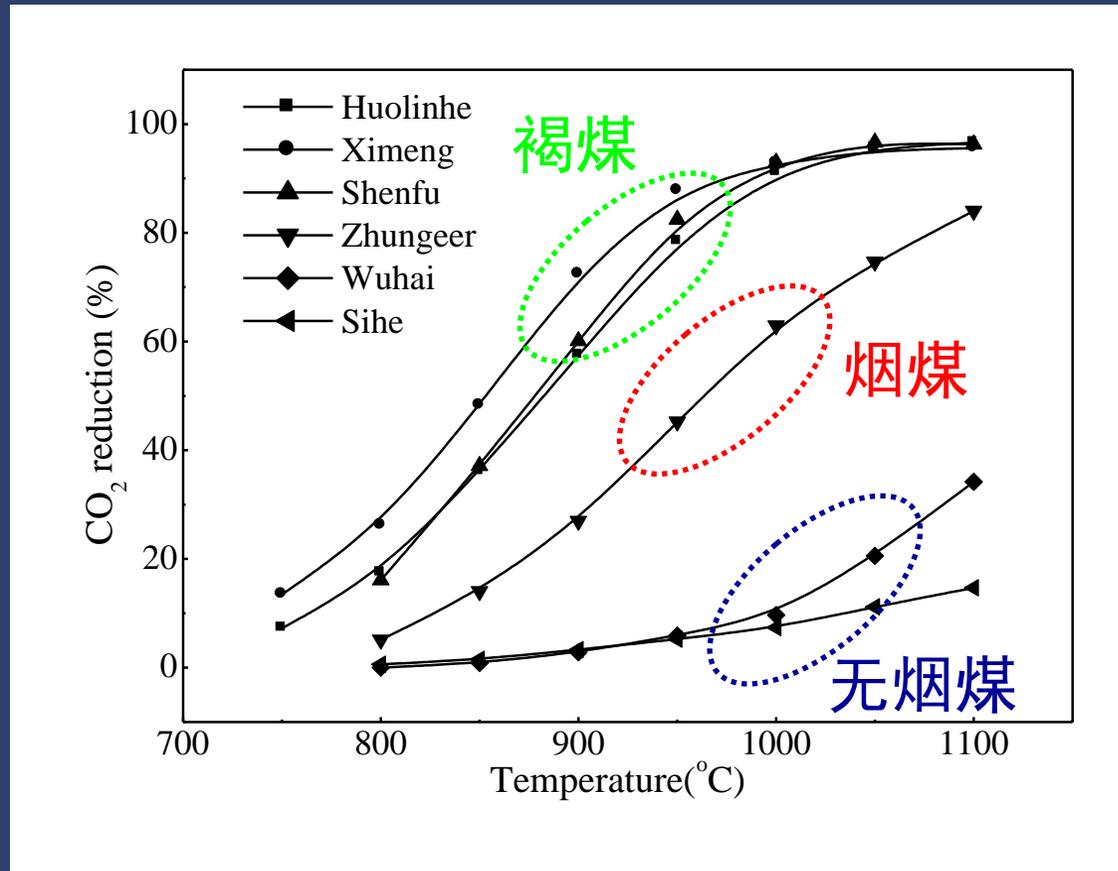


其它反应：含碳物质的反应、无机组分（S、N、矿物...）

# 煤气化反应的热力学



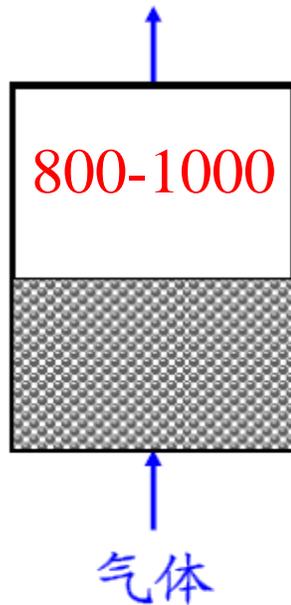
利用 $\text{CO}_2$ 的还原率表示和比较不同煤种的气化活性



# 技术类型—气固流动方式

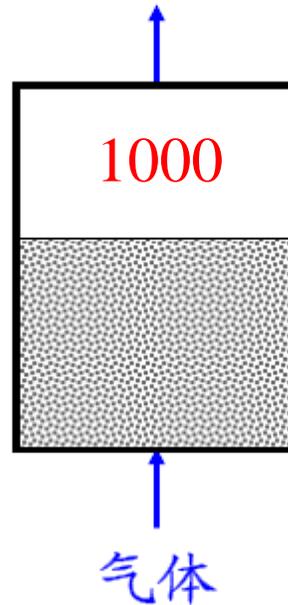
## 固定床

煤粒不动  
气体通过



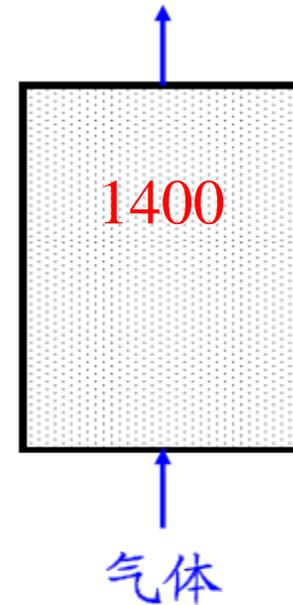
## 流化床

煤粒运动  
气体通过



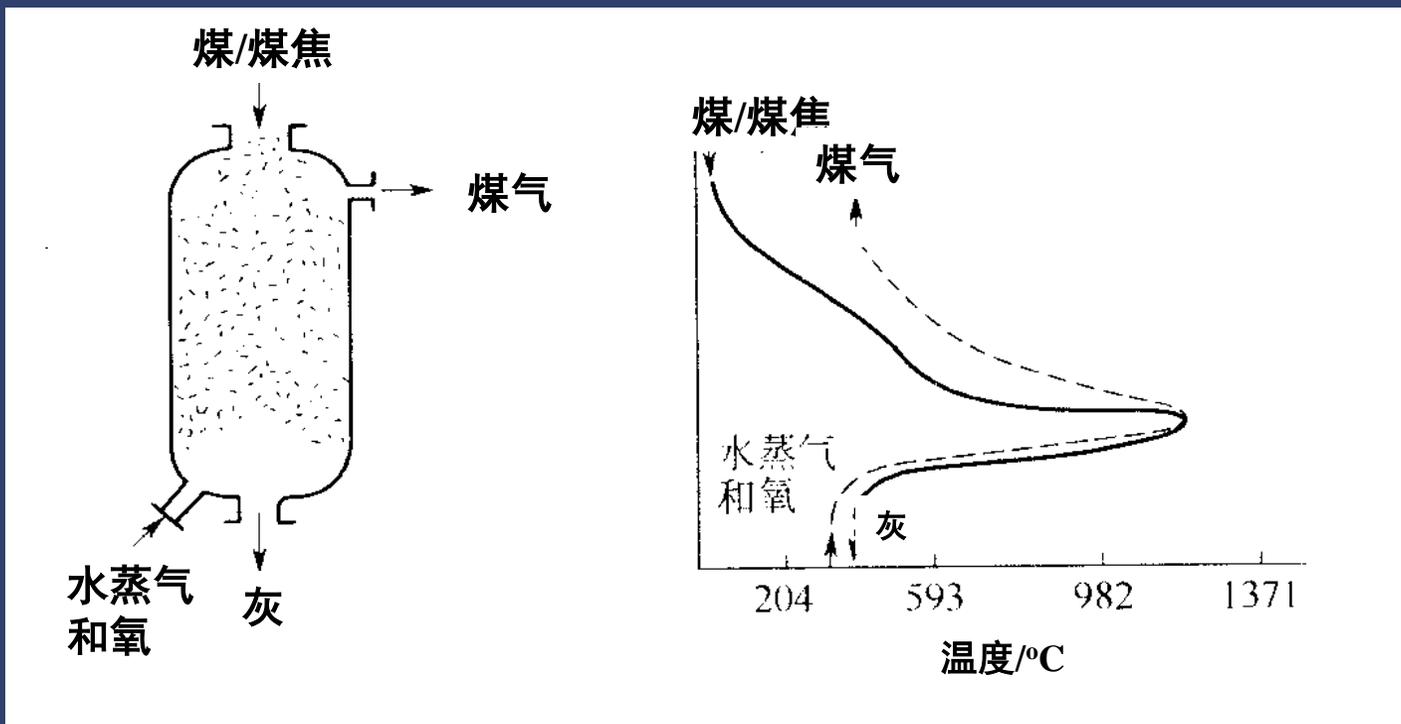
## 气流床

煤粒和气体  
同时通过



温度、压力、处理量逐渐升高

# 固定床气化炉



热稳定性好

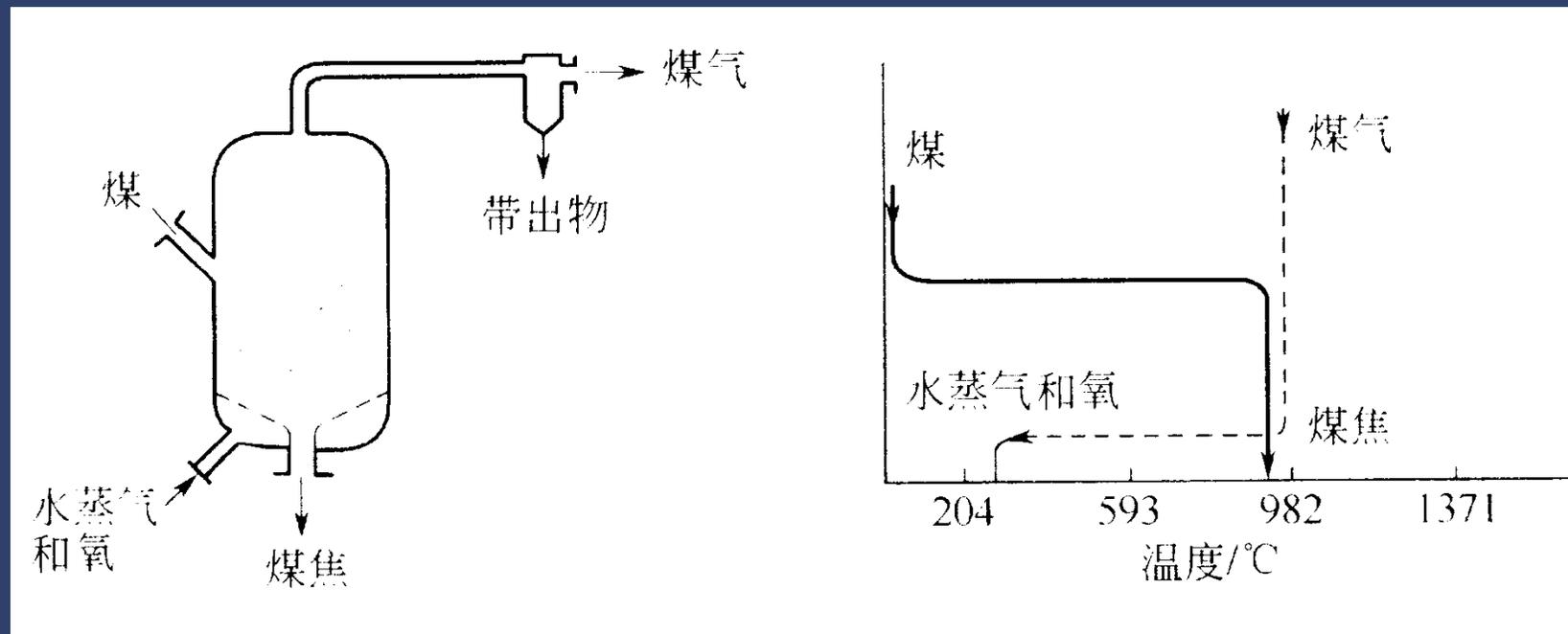
不粘/弱粘煤

块煤或煤焦，6-50 mm

灰渣与气化剂、煤焦与煤气逆向换热



# 流化床气化炉

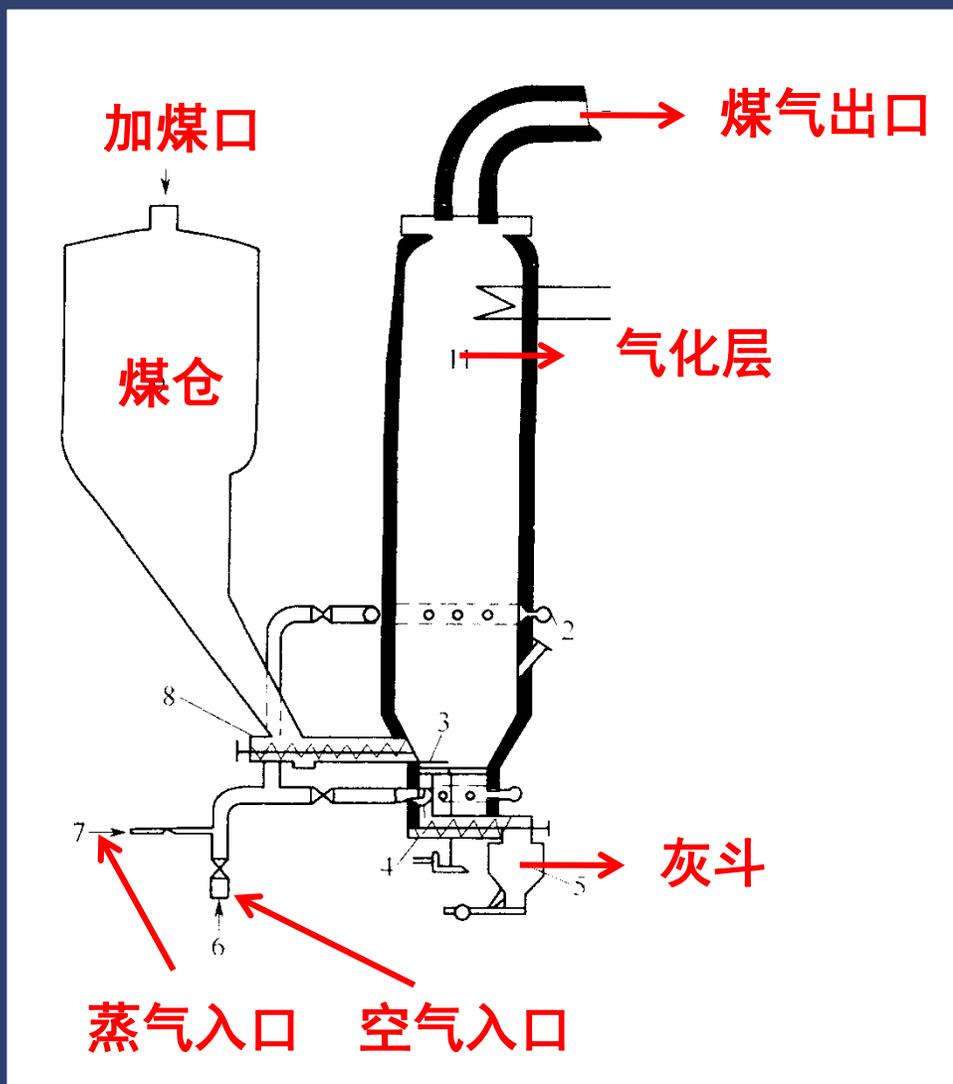


细煤粒，1-10 mm

床层温度和组成均一，1000 °C

煤气高温排出，基本无焦油

# 典型流化床气化炉 – 温克勒



炉内温度分布均匀

出口煤气与炉温一致  
热损失较大

能量利用较差

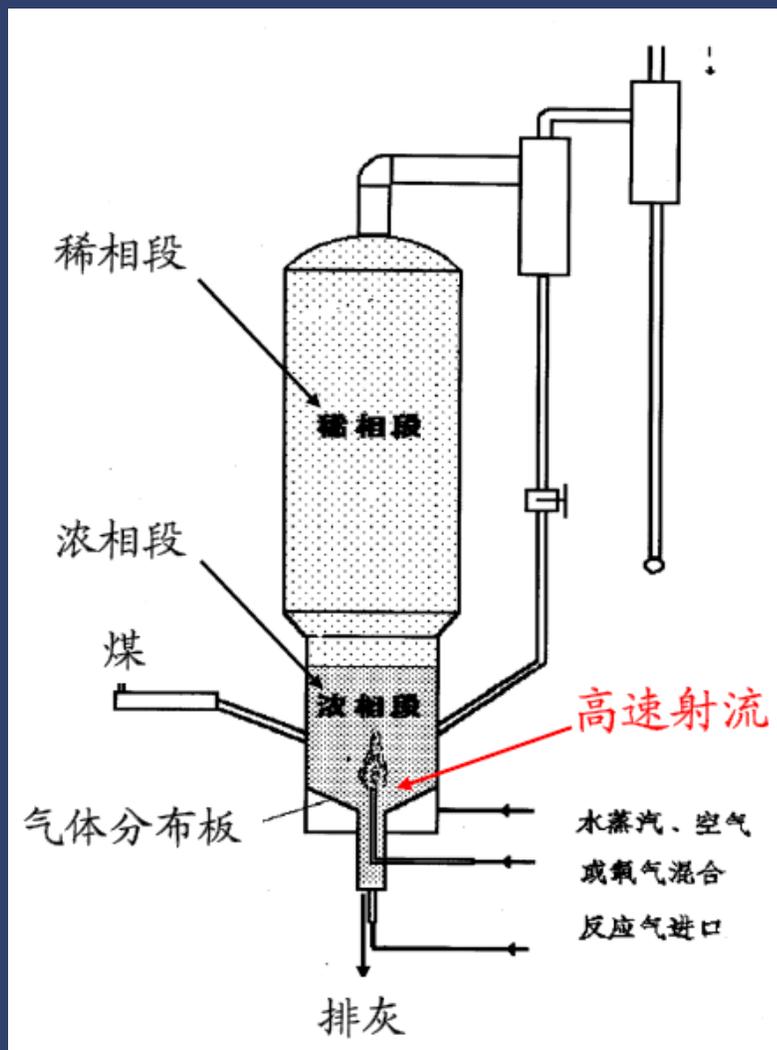
## 特点

可用粉煤，机械开采，粉煤↑  
粗煤气质量差 (CO<sub>2</sub>含量偏高)



气化温度低 900°C, 高活性煤

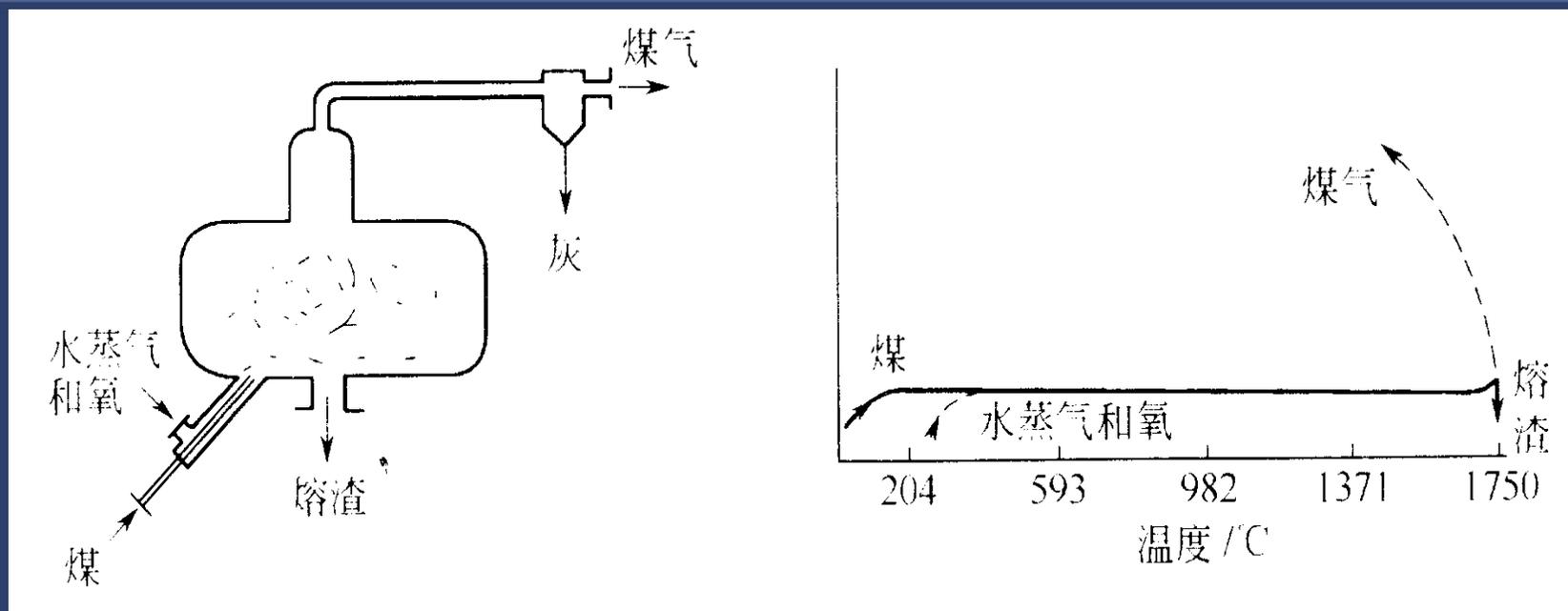
# 典型流化床气化炉 – 灰熔聚（煤化所）



## 特点：

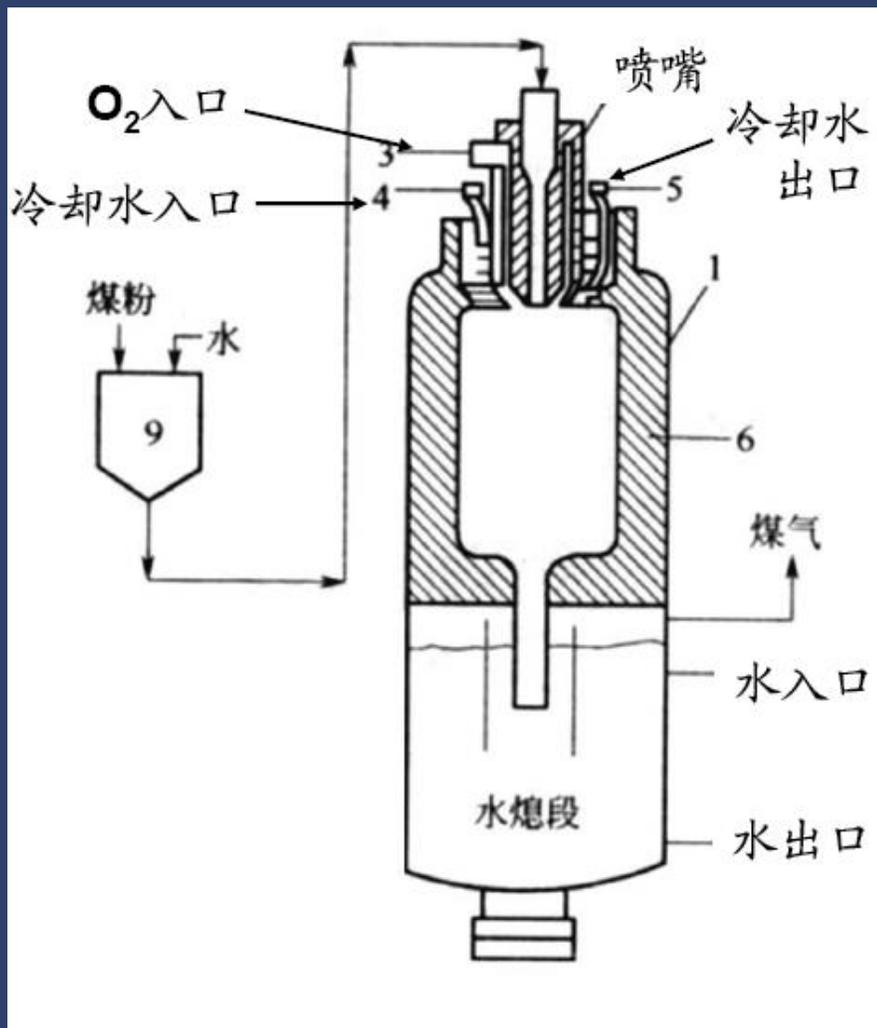
- 导入高速射流，使灰分在软化但未熔融时形成小球，选择性排出
- 温度 $1050^{\circ}\text{C}$ ，高于温克勒炉
- 煤种适用性广，高灰煤

# 气流床气化炉



- 粉煤：70%以上 $< 200$ 目 (0.074mm)，干粉或水煤浆进料
- 原料与气化剂：并流方式在高温火焰中反应
- 煤气出口温度高，不含焦油
- 部分矿物质以熔渣排出，其它以飞灰带出

# 典型气流床气化炉 – 德士古



## 特点:

- 水煤浆进料 (煤>60%)
- 进料比干煤粉简单稳定
- 对向火面耐火材料要求高
- O<sub>2</sub>耗较高、CO<sub>2</sub>较多



耐火砖衬里—

气化温度: 1350-1450 °C

# 德士古气化炉对煤质的要求

## ● 对原料水煤浆的要求

成浆性(气化效率): 水煤浆浓度 $>60\%$

流变性(输送及雾化): 粘度  $< 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (剪切速率 $100 \text{ s}^{-1}$ )

稳定性: 原位制浆气化时, 要求较低

## ● 对原料煤的灰性质要求

$A < 13\%$  若高, 效率下降, 且对成浆不利

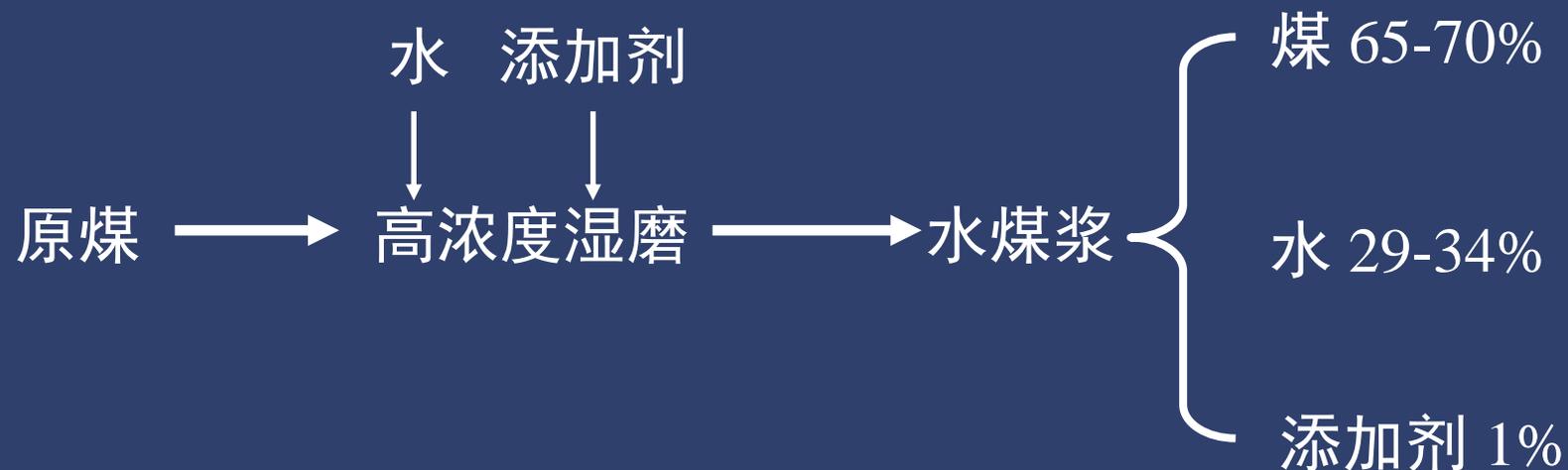
煤灰的流动温度:  $1250 \text{ }^\circ\text{C} < FT < 1350 \text{ }^\circ\text{C}$

气化操作温度 = 灰的流动温度 +  $50 \text{ }^\circ\text{C}$

T太高, 耐火材料寿命下降;  $T \uparrow 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 磨蚀速率 $\uparrow$ 2倍

保证顺利排渣: 操作温度下黏度  $25\text{--}30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

## 德士古气化炉对煤质的要求

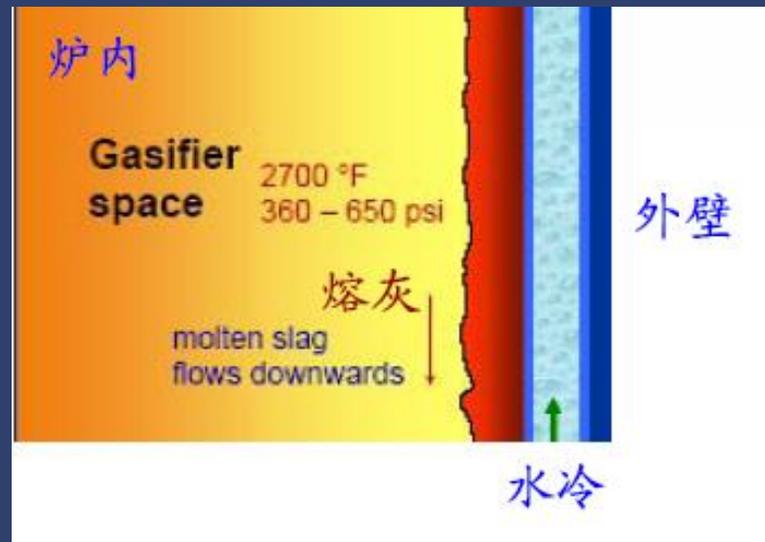
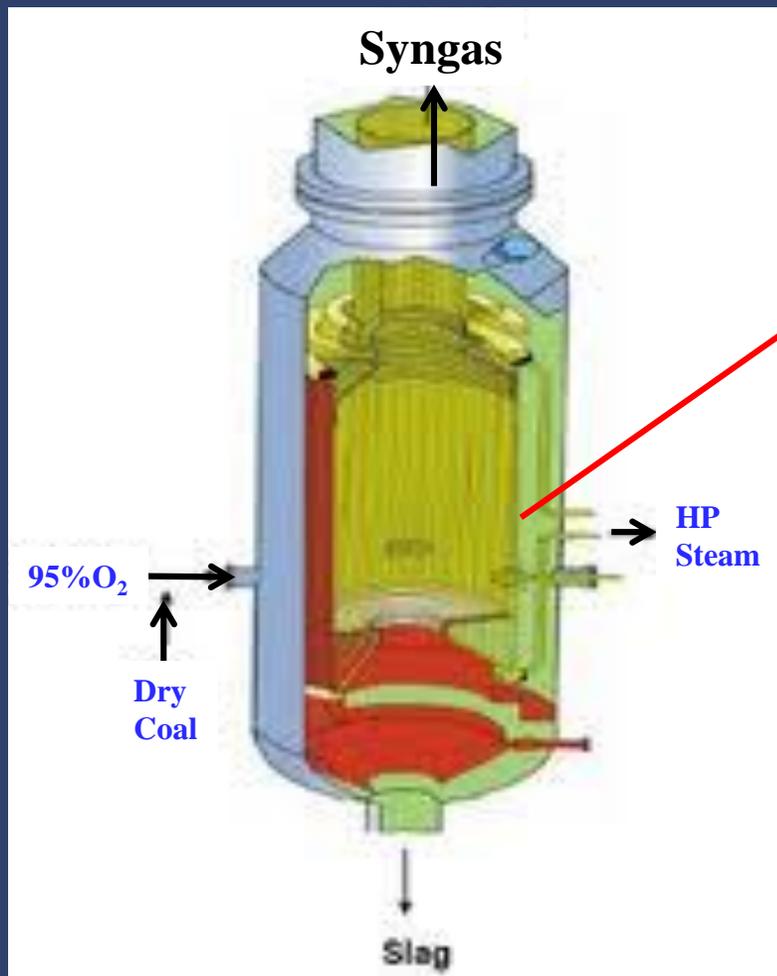


$$\text{成浆浓度 } C = 68 - 0.6 \text{ Mad} + 0.06 \text{ HGI}$$

褐煤游离水少，制浆浓度低，30-40%，不适合德士古气化。

适宜成浆煤种：中、低阶煤（弱粘、不粘、长焰煤、气煤）

# 典型气流床气化炉 – 壳牌



- 干煤粉 (<0.1 mm) 进料
- 耗氧较少、煤气有效成分较多
- 水冷壁、液态排渣

# 壳牌气化炉（水冷壁）对煤质的要求

## ● 原料煤种

- 1400-1700 °C，碳转化率高
- 反应性角度，可气化所有煤种

## ● 煤灰性质

- 炉壁挂渣：灰含量A，15-25%
- 液态排渣：1250 < FT < 1450 °C，比德士古宽
- 同时满足挂渣和排渣，对灰粘度要求高

# 德士古(热壁)与Shell(水冷壁)

## 对煤性质要求的比较

---

德士古:

1300-1450 ℃

湿法进料, 煤种窄

A < 13%, 越低越好

FT: 1250-1350 ℃

黏度: 35-40 Pas

Shell:

1400-1700 ℃

干粉进料, 原料宽

炉壁挂渣, 15-25%

1250-1450 ℃

2.5-25/10-50 Pas

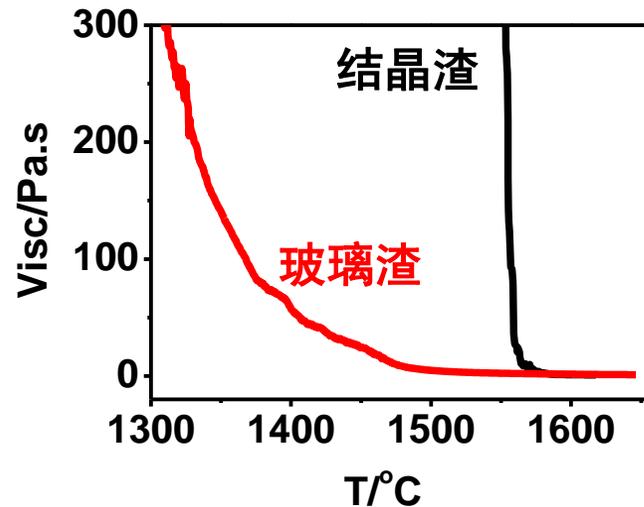
# 为何对灰流动温度的下限有要求？

气化：FT + 50~100°C

T 偏低，碳转化率↓ 强行提高温度，粘度↓

水冷壁：挂渣难

热 壁：冲刷和腐蚀加剧，耐火材料寿命 ↓



# 利用途径与煤质关系小结

- 燃烧最关心的是：发热量、↑ 灰分、↓ 硫含量↓
- 焦化需要气、肥、焦、瘦煤的配合
- 直接液化需要年老褐煤及高挥发分烟煤
- 气化用煤与不同的技术相关：反应性、灰熔点及粘度