

# 满洲里褐煤固体热载体 新法干馏研究\*

郭树才 罗长齐 韩 壮 张代佳

(大连理工大学煤化工研究所)

## 提 要

用满洲里褐煤在10kg/h新法干馏连续试验装置上进行了试验,并用试验生成的半焦进行了变压吸附空气分离试验;结果表明:在干馏温度600°C时可以获得较好的城市煤气,煤气产率为377m<sup>3</sup>/t,空气经过半焦分子筛获得的N<sub>2</sub>纯度在95%以上,所得半焦灰分低、发热量高,可作为铁合金用焦、铁矿粉烧结用焦和高炉喷吹燃料。

满洲里煤田的预测总储量为4.5亿吨,煤种为褐煤,呈黑褐色块状结构,煤质硬,灰分较低。为了合理地利用和开发满洲里的褐煤资源,满洲里市工业局与大连理工大学煤化工研究所达成协议,对满洲里褐煤进行了新法干馏及其半焦分子筛性能测定实验。

试验在大连理工大学10kg/h新法干馏连续实验装置上完成,结果表明:满洲里褐煤采用新法干馏就地加工生产城市煤气和优质半焦是适宜的。

## 1. 实验装置流程

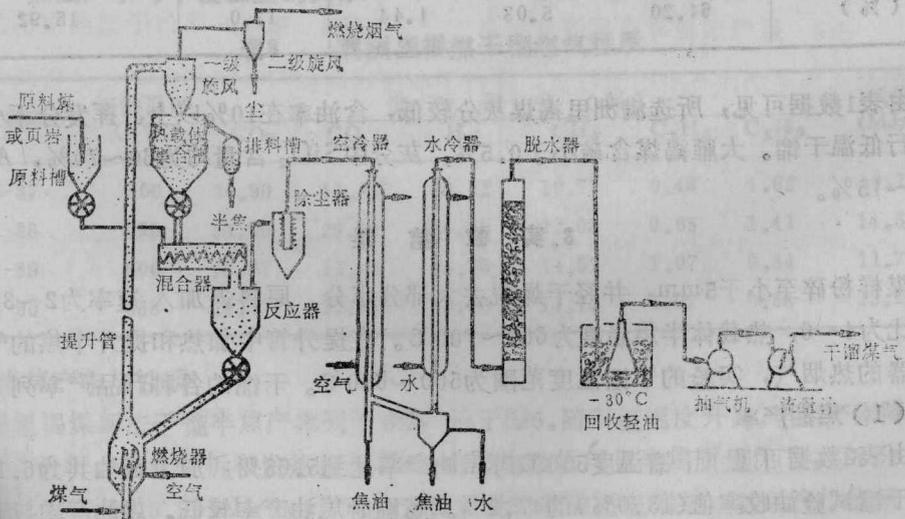


图1 新法干馏实验流程图

\*参加本文工作的还有:徐绍平、王锐、甘富云、迟耀密、倪云莲、朱盛维、赵秀琛、宋晓敏、胡俊杰、李莲英、肖志红、孙吉玉、赵业斌、黄守成、陈伟。

实验装置主要包括原料煤制备、煤干馏、半焦流化加热提升、油气回收及煤气净化等。流程示于图1。

原料煤粉碎干燥后加入原料槽。干馏产生的半焦为热载体，存于集合槽。煤和半焦按一定的焦煤比分别经给料器进入混合器。由于混合迅速而均匀，物料粒子小，高温的半焦将热量传给原料煤粒子时加热速度很快，使煤发生快速热分解。

经混合均匀的物料进入反应器，在此完成干馏过程，析出挥发物，主要为煤气。反应器中半焦经给料器进入燃烧器，半焦、加入的燃料与预热空气进行燃烧，使半焦达到热载体规定温度，在提升管中被气流提升到一级旋风分离器，半焦与烟气分离。热半焦自一级旋风分离器入集合槽，作为热载体循环。多余的半焦经排料槽作为干馏产物外送。烟气在二级旋风分离器除尘后外排。

干馏气态产物自反应器导出后，经过除尘器、空冷器和水冷器析出焦油和水。煤气经干燥脱去水分，在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右条件下进行冷凝，回收煤气中的轻质油。净煤气经抽气机及计量后送出。所得产物油、煤气及半焦分别取样分析。

## 2. 原料煤性质

满洲里褐煤样的工业分析、元素分析、低温干馏含油率及发热量数据列于表1。

表1 煤样分析

工业分析 (%)	水分 $w^f$ 40.31	灰分 $A^f$ 7.16	挥发分 $V^f$ 45.24	$V^f$ 48.79	
元素分析 (%)	$C^f$ 64.20	$H^f$ 5.03	$N^f$ 1.44	含油率 $T^f$ (%) 13.0	发热量(MJ/kg) 15.92

由表1数据可见，所选满洲里褐煤灰分较低，含油率在10%以上，挥发分不小，适合于进行低温干馏。大雁褐煤含硫小于0.5%，灰分中 $\text{SiO}_2$ 含量约为60~70%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 约为10~15%。

## 3. 实验结果

煤样粉碎至小于5mm，并经干燥脱去大部分水分。原料煤加入速率为2~3kg/h，焦煤比为4~6，热载体半焦温度为600~700 $^{\circ}\text{C}$ 。在提升管中加热和提升半焦的气体来自燃烧器的热烟气，实验的干馏温度范围为500~650 $^{\circ}\text{C}$ 。干馏的各种产品产率列于表2。

### (1) 焦油产率

由表2数据可见，干馏温度550 $^{\circ}\text{C}$ 时焦油产率达到5.65%，加上轻油共为6.12%，是低温干馏试验油收率值(13.0%)的47.2%。高温时焦油产率较低。焦油产率与干馏温度之间的关系示于图2。

### (2) 煤气产率与性质

由表2和图3可见，煤气产率随干馏温度升高而增加很大，干馏温度为650 $^{\circ}\text{C}$ 时煤气产率超过400 $\text{m}^3/\text{t}$ 。

表2 满洲里褐煤干馏产品产率(%, 干基)

实验编号	干馏温度 (°C)	焦油 (%)	轻质油 (%)	煤 气 (%)	半焦 (%)	热解水 (%)	燃烧 + 损失(%)	
GMZ-87	500	3.06	0.52	19.60	191	62.06	0.92	13.84
GMZ-88	550	5.65	0.47	25.00	250	53.63	0.79	14.46
GMZ-89	600	4.85	0.66	32.88	377	51.75	0.91	5.95
GMZ-90	650	0.53	0.42	38.35	413	49.89	1.85	8.96

煤气组成与热值列于表3。煤气组成与干馏温度关系示于图4。由表3可见煤气中CO<sub>2</sub>含量较多,故煤气热值不高,可脱掉部分CO<sub>2</sub>提高热值,使之符合城市煤气要求。CO<sub>2</sub>含量较高,主要由于试验中串入烟气和空气,改进操作条件,可能降低。

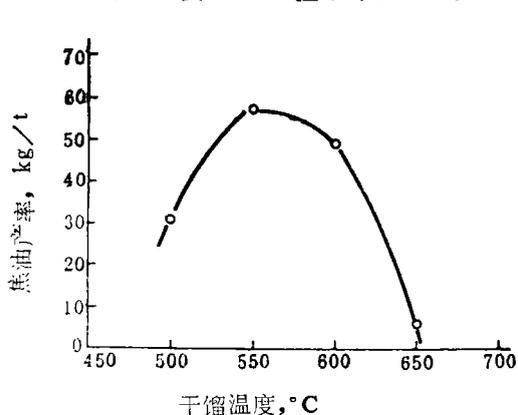


图2 焦油产率与干馏温度的关系

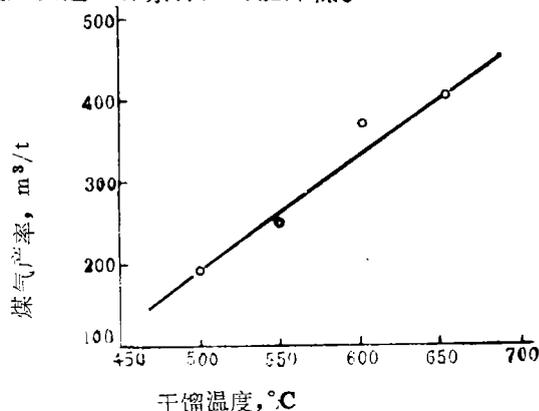


图3 煤气产率与干馏温度关系

表3 满洲里褐煤干馏煤气性质

实验编号	干馏温度 (°C)	煤 气 组 成 (%)					低热值 (MJ/m³)	
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
GMZ-87	500	30.90	17.92	29.22	19.77	0.48	1.62	10.71
GMZ-88	550	30.00	20.82	25.01	22.08	0.65	1.41	14.53
GMZ-89	600	28.67	13.08	44.73	11.57	1.07	0.84	11.79
GMZ-90	650	24.57	22.85	36.10	14.73	1.07	0.68	13.12

### (3) 半焦产率与性质

满洲里褐煤新法干馏半焦产率列于表2, 示于图5。随干馏温度升高,半焦产率降低。半焦的工业分析、元素分析和发热量见表4。由表内数据可见半焦质量优良,灰分低,发热量远高于原煤(15.92MJ/kg)。可作为优质燃料和碳质吸附剂,其经济价值较高。

### (4) 半焦分子筛性能

新法干馏半焦是作为热载体用的,在热解反应阶段煤热解挥发物使半焦有填孔碳沉积作用,大孔径变小;在半焦提升阶段,气流中水蒸气、二氧化碳和氧使半焦活化,微孔变大并形成新的微孔,故新法干馏半焦具备了形成炭分子筛的条件。

表4 满洲里褐煤新法干馏半焦性质

实验编号	干馏温度 (°C)	工业分析 (%)			元素分析 (%)			发热量 (MJ/kg)
		W <sup>t</sup>	A <sup>s</sup>	V <sup>s</sup>	C <sup>s</sup>	H <sup>s</sup>	N <sup>s</sup>	
GMZ-87	500	1.42	16.43	4.95	77.90	0.85	0.82	27.36
GMZ-88	550	3.08	15.85	5.09	77.37	0.84	0.86	27.26
GMZ-89	600	2.01	18.53	5.57	75.63	0.87	0.85	26.58
GMZ-90	650	2.00	18.03	5.14	77.35	0.86	0.91	27.06

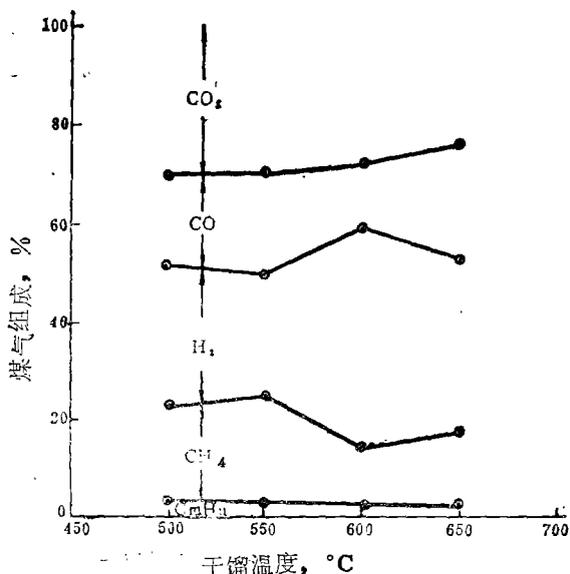


图4 煤气组成与干馏温度关系

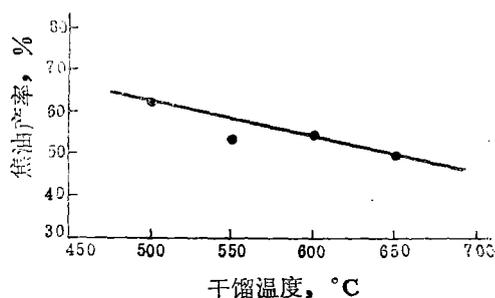


图5 半焦产率与干馏温度的关系

取实验生成的四个半焦原样品,进行了变压吸附空气分离实验,结果表明半焦原样有很好的分子筛作用,空气经过半焦分子筛获得N<sub>2</sub>纯度在95%以上,列于表5。此半焦原样再适当加工可获得优质炭分子筛。

表5 半焦空气分离性能

实验编号	干馏温度(°C)	得N <sub>2</sub> 纯度(%)
GMZ-87	500	95.3
GMZ-88	550	95.8
GMZ-89	600	95.9
GMZ-90	650	96.1

变压吸附实验条件:脱附真空度580mmHg,吸附压力3.0kg/cm<sup>2</sup>,吸附时间1min,温度25°C。

#### (5) 半焦比表面积

对半焦孔隙性质进行了测定,其结果列于表6。测定仪器为ST-03,采用N<sub>2</sub>吸附法。半焦比表面积大于70m<sup>2</sup>/g,此值与活性炭相比,相差较大。苯静态吸附量约为12%。

活化处理后可提高比表面积。

表6 半焦比表面积

实验编号	干馏温度(°C)	苯吸附量(mg/g)	比表面积(m <sup>2</sup> /g)
GMZ-87	500	116	—
GMZ-88	550	129	—
GMZ-89	600	—	73
GMZ-90	650	—	93

#### 4. 物料平衡

满洲里褐煤采用新法干馏，得到干馏产品为半焦、煤气、焦油以及轻质油等。当干馏温度为600°C时，干馏物料平衡列于表7。

表7 满洲里褐煤采用新法干馏的物料平衡

入方	kg	%	出方	kg	%
干煤	1000	100	焦油	48.54	4.85
			轻质油	6.57	0.66
			热解水	9.12	0.91
			煤气	328.83	32.88
			(377m <sup>3</sup> )		
			半焦	574.81	57.48
			燃烧+损失	32.06	3.21
合计	1000	100	合计	1000	100

#### 5. 经济预测

满洲里褐煤采用固体热载体新法干馏，得到的半焦、煤气、焦油都很有用。半焦可作铁合金还原剂，其价格相当于优质冶金焦的价格，可达100元/吨以上；煤气价格为0.20元/立方米；焦油为400元/吨。则每吨干煤干馏产品价值为：

半焦	$100 \times 0.575 = 57.5$ 元
焦油	$400 \times 0.049 = 19.6$ 元
煤气	$0.20 \times 377 = 75.4$ 元
合计	152.5元

如果每吨原煤25元，每两吨原煤可得上述产品，则原料费为50元，其它费用取20元，则成本为70元。可见经济效益是可观的。

#### 结 论

满洲里褐煤样采用新法干馏工艺，干馏温度600°C可以获得较好的城市煤气，煤气

# 煤氯化铜氧化脱硫的研究

杨笈康 杜芳林 周霞萍 余 旻 陆国青

(华东化工学院)

## 提 要

在间歇式压力釜内,以氯化铜为脱硫剂,系统考察了时间、温度、添加剂等反应条件对脱硫的影响,并对加氨的作用机理、氯化铜溶液的循环使用进行了初步的探讨。

试验结果证明:氯化铜溶液既能脱除无机硫,也能脱除有机硫。在最佳条件下脱硫率达91%,氯化铜的回收率达83.5%。

比较有效的添加剂为氨水和氯化铁。由于氨的弱碱性、溶胀性及与铜离子的络合性,加氨有效地提高了脱硫效率。因此氯化铜有可能成为更具实际意义的工业性的脱硫剂。

## 一、引 言

煤脱硫是一个极为重要的课题,特别是脱除有机硫,目前仍无较好的办法。根据国内外煤化学脱硫的现状,本文论述了用氯化铜氧化脱硫的优点。旨在寻找一种高效、经济的工业化试剂,为原煤脱硫开辟一条新途径。

## 二、试验部分

1. 试验用煤:主要有东林、鱼田堡、砚石台煤,为了使所用的煤种具有代表性,本试验所选煤种中,东林煤以有机硫为主,占全硫含量的75%;鱼田堡和砚石台煤以无机硫为主,分别占全硫含量的71%和84%。

2. 试验用试剂:  $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

3. 试验装置及流程: 尺寸为 $\phi 82 \times 125 \times 4 \text{mm}$ 的间歇式压力釜(釜的压力来自液固反应本身的饱和蒸汽压)和带有搅拌的三颈烧瓶(用以回收反应试剂)。原煤脱硫及后处理过程如图1所示。

产率较大。所得半焦炭分低,发热量高,是优质半焦,可以作为铁合金用焦,铁矿粉烧结用焦和高炉喷吹燃料。半焦有良好的空气分离碳分子筛性能,碳分子筛是贵重产品。

用满洲里褐煤进行新法干馏生产,技术上可行,经济上有效益,应进行工业规模试验。

(收稿日期 1988年9月6日)