

高硫煤的清洁利用

胡 颖, 沈怡青, 胡维淳, 岳广傲

(中国煤炭综合利用集团公司, 北京 100012)

摘 要: 介绍了我国高硫煤中硫的分布规律, 论述了高硫煤的脱硫原理和方法, 分析了高硫煤的清洁利用发展方向, 如用于航天炉粉煤加压气化等先进的煤气化技术、大型煤制甲醇合成汽油、高硫煤制烯烃项目、高硫煤洁净气化发电技术、在固定床造气炉中掺烧高硫煤、利用高硫煤与煤层气联合制甲醇等。

关键词: 高硫煤; 分布; 脱硫方法; 清洁利用; 发展方向

中图分类号: TQ536 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005 - 8397(2017)07 - 0087 - 03

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国。根据我国的资源构成和经济基础, 未来较长时期内, 煤炭在我国一次能源中的基础能源地位不会改变, 约低于 60%。我国煤炭储量中, 总体而言北方的煤炭硫分较低, 而西南地区煤中所含的硫分较高; 上层煤硫分低, 下层煤硫分高。高硫煤储量在煤炭总储量中所占比例约为 1/3, 并且高硫煤的开采比例在逐年提高。煤以及油的燃烧, 会产生大量的二氧化硫、氮氧化物和二氧化碳等排放物, 这些排放物就是造成大气污染的最主要物质, 会引起严重的环境污染, 同时也被认为是产生酸雨的重要原因之一。而酸雨所造成的危害已经有目共睹, 造成的经济损失每年有近百亿元。开发经济、高效的煤炭脱硫技术, 对于经济发展和环境保护具有极为重要的意义, 将直接影响人类的可持续发展, 已引起全社会的关注。

1 硫在煤中的赋存形态

根据存在形式, 一般将煤中硫分为两大类, 包括无机硫和有机硫。无机硫中主要有硫化物硫、元素硫以及硫酸盐硫。硫化物硫以黄铁矿硫为主要形式, 还有一小部分以白铁矿硫和砷黄铁矿硫形式存在, 硫酸盐硫主要存在于硫酸钙中, 以绿矾、石膏和一些其它的形式存在。煤中的有

机硫存在形式主要有硫醚、硫醚、二硫醚、硫醇、噻吩硫类和杂环硫等。另外, 在煤中也会有少量的单质硫。有机硫是含硫化合物经过各种物理化学反应以及生物和地质的作用后逐步形成的; 无机硫大多是物理作用的结果, 直接附着或是与煤以包裹、夹杂或嵌布等形式相结合。

我国的低硫煤(全硫量低于 0.5%)中, 硫一般以有机硫的形式存在, 较少含有硫铁矿, 硫酸盐的含量则更少; 而在高硫煤(全硫量高于 2%)中, 硫一般以硫铁矿的形式存在, 较少含有有机硫, 硫酸盐的含量也很低。但在我国的中南及西南地区, 一些高硫煤中含有大量的有机硫。洗煤脱硫技术对于这样的高硫煤效果甚微。

2 高硫煤脱硫原理和方法

从 20 世纪初至今, 人类对于高硫煤脱硫技术的研究已有长达百年的历史。根据煤的使用状况分为燃前、燃中、燃后脱硫 3 种方法。与洗涤烟气脱硫相比, 燃前脱硫技术的成本可以节约 90%, 同时燃前脱硫对燃煤的二氧化硫以及粉尘的排放控制效果非常显著, 目前广泛采用的有物理法、化学法和生物法。

(1) 物理法。物理法主要是利用密度、磁

性、导电性、表面性质等物理特性,将煤炭颗粒与含硫化合物分离开来,最终可以将煤中的无机硫脱除出来。物理法脱硫方式比较简单,目前的应用非常广泛,同时还兼有成本低廉的优势。但是这种方法对于有机硫的脱除作用甚微。在实际应用中用得最多的物理脱硫方法有:磁选法、重选法、絮凝法、浮选法、干选法、电选法、微波处理法等。

(2) 化学法。化学法是使煤中的硫分在化学试剂的作用下发生反应,比如在强碱、强酸作用下被氧化还原,在强氧化剂作用下发生氧化,在还原性环境中发生热解等,硫分在反应后的存在形态发生变化,以液态或气态的形式存在,从而可以较为方便的脱离出来。化学脱硫方法可使有机硫的脱除效率达到 25% ~ 70%。化学法大体可分为几个大类:一是热压浸出法脱硫(如:热碱液浸出法脱硫、氧化法脱硫、Meyers 法脱硫等);二是溶剂法脱硫(如:有机溶剂抽提法脱硫、熔融碱法脱硫、超临界流体萃取法脱硫等);三是常压气体湿法脱硫(如:KVB 法脱硫、氯解法脱硫等);四是高温热解气体法脱硫;五是化学破碎法脱硫等。

(3) 生物法。生物法是使煤中的硫分在针对性的微生物作用下发生生化反应,硫化物被氧化后存在形式发生转变,再采用沥滤和酸洗等方法将硫分脱离出来。生物法在实际应用中,对于室温、压力等的要求均不高,反应可以在正常的室温和低压环境中进行,而且对于煤中有机物质的破坏非常小。目前,最常见的高硫煤生物脱硫方法是表面处理法和生物浸出法两种。

通常应依据高硫煤中硫的特性来选择合理的脱硫方法和工艺。在选择之前可以针对煤中黄铁矿的存在形式以及脱硫可行性进行试验,还可以通过工艺试验对一些脱硫难度较大的高硫煤进行分选。在我国的高硫煤资源中,无机硫是煤中硫分最常见的形式,硫分的粒度较粗,相对比较容易分解脱离,高硫煤中的大部分硫及灰分采用物理法就能洗选脱除,并且经济实用。国内外目前众多的脱硫方法中,被证实最高效且具有经济效益的是重选和浮选联合脱硫降灰的方法。

3 高硫煤的清洁利用方向

3.1 置换落后的合成氨产能

在我国合成氨企业中,煤气化工艺环节应用最多的是常压固定床煤气化技术。固定床煤气化技术的特点是应用常压固定床空气进行蒸汽间歇制气,该工艺所用原料是块状无烟煤或焦煤。实际应用中,原煤的利用效率很低,工艺操作环节较多,同时相对产气量比较低,排放物污染颇为严重。我国目前还有大量的中小型企业应用这项技术,据统计大约有 3 000 多台此类常压固定床气化炉还在使用中。从煤化工技术发展的角度看,现代煤化工对气化技术的要求正在逐步提高,国外已经不采用常压固定床气化技术,这项技术在我国也将会被更加先进的气化技术淘汰。高硫煤的洁净利用可采用如航天炉粉煤加压气化技术等更为先进的煤气化技术,还可以在产业园区以气化岛的形式向园区煤化工企业供气,并替代现有合成氨产能,从而替换间歇式造气炉。这样的运行模式可以非常高效地利用资源,并集约利用了土地和其他环境类资源,推动现代煤化工技术的发展。

3.2 建设大型煤制甲醇合成汽油项目

我国缺油少气,石油依赖进口的状态较为严重,这种状况对于国家的能源安全以及国民经济都会产生严重影响。高硫煤资源的开发及利用,能够使矿井的服务年限在一定程度得到适当延长。MTG 技术以高硫煤为原料提取甲醇,再将甲醇合成汽油,有助于减少石油的进口量。这项技术能够充分发挥我国煤炭资源丰富的优势,可以置换石油路线中生产汽油的原料,能够部分缓解石油短缺的问题。2006 年,山西天溪公司开工建设了 10 万 t/a 煤基合成油工程,2009 年开始正式生产。截止目前该项目运行状况比较稳定。山西省产品质量监督检验所对天溪公司生产的油品进行了检测,结果表明所产油品各项质量指标均合格,并且品质较高,达到了欧 III 标准。该油品不仅可以胜任汽油调和剂,还可以被用作高清洁车用燃料。由此可见,目前百万吨级煤基合成油项目的开发和建设,各方面的基础条件都已经颇为成熟。

3.3 合理建设高硫煤制烯烃项目

在新型煤化工技术中,煤制烯烃技术是以煤为原料生产乙烯、丙烯、聚乙烯、聚丙烯等化工产品,是一项重要的高硫煤清洁利用技术。目前我国每年仍需要进口部分烯烃,所以合理建设煤制烯烃非常必要。2010年前后,一批高硫煤制烯烃示范项目在我国相继建成并进入试运行阶段,如神华包头60万t/a的DMTO项目,2010年顺利生产出质量达标的聚烯烃产品,该项目从2011年开始达到了高负荷运行,并实现了盈利。随后,中煤榆林烯烃等项目开工建设并陆续投产,煤制烯烃规模不断扩大,SMTO、DMTO-II、FMTF等技术都得到了发展及应用。煤制烯烃技术可将高硫煤充分气化,将煤中的硫分净化回收,并产生洁净的合成气用以再加工。该工艺流程主要包括高硫煤气化、变换、净化、甲醇合成、甲醇制烯烃、硫回收等。因此,高硫煤洁净利用的一个重要途径就是发展以煤气化为主的制烯烃项目。

3.4 高硫煤洁净气化发电技术

以高硫煤洁净气化为核心的煤气化联合循环(IGCC)技术高效环保,为我国发展绿色煤电技术奠定了基础。这项技术循环效率高,并具有高效的能量梯级利用。相对于以汽轮机为主的联合循环技术,采用燃气轮机为主的联合循环技术潜力极大,目前已可达到45%的热效率并有望能够超过50%。IGCC在脱硫、脱二氧化碳等方面表现出了比煤粉电站颇为优异的环保特性,而且技术成本相对低廉。同时,IGCC还表现出实际耗水少、大型化应用等优势。截至目前,IGCC是最易实现大容量化、最高效环保的绿色燃煤发电技术,而且符合我国环保越来越严苛的发展形势。高硫煤的清洁利用可采用先进的煤电化多联产产业链的发展模式,以先进的煤气化技术为核心,将高硫煤作为原料联产生电力以及化工类产品。该产业链在高硫煤气化之后,采用低温甲醇洗、硫回收等先进技术生产出高附加值的化工产品,同时联合煤气化联合循环(IGCC)技术发电,有效降低二氧化硫的排放,符合我国节能

减排和发展循环经济的总体要求。

3.5 高硫煤的掺烧

高硫煤的煤质一般,与普通煤炭相比较,固定碳、发热量、挥发分等特性相近,但价格却较为低廉。在使用传统固定床造气炉的企业,可根据高硫煤的这些特性,增加高硫煤掺烧比例,将技术改造的重点放在脱硫设备的改造上。这样,企业对现有工艺不用做较大调整,只需要增加脱硫塔等设备,以建设完整的脱硫工艺环节,对掺烧高硫煤后产生的硫化氢采用空塔喷淋等方式进行脱除并生成高品质氢气。另外,企业通过试验调整掺烧的比例,并在硫回收环节中增加相应设备回收硫残液,可以提高硫磺产品的产量。高硫煤的掺烧技术将扭转其自身在成分上的劣势,并转变为成本上的优势,可以显著降低企业在原料煤上的成本消耗,使企业的市场竞争力得到有效提升,而化工原料煤品种的丰富也帮助企业进一步开拓了市场。

3.6 高硫煤与煤层气联合制甲醇

我国已探明的煤层气资源颇为丰富,浅煤层气地质资源量(即埋深在2000m以内的煤层气资源)为368000亿 m^3 ,基本与国内目前的天然气资源量持平,排名在俄罗斯、加拿大之后,位列第三。利用煤层气与高硫煤联产的方式生产甲醇,其突出的优势是,在原料相同的前提下可以最大程度的多生产甲醇,并且可以达到不排或少排碳氧化合物的效果,碳的转化率得到了有效提升,从而实现节能减排,使经济效益和社会效益都实现了最大化。

参考文献

- [1] 杨永清,张慧娟,米杰.高硫煤的利用途径[J].科技情报开发与经济,2005,15(5):166-167.
- [2] 罗隽飞,李文华,姜英,等.中国煤中硫的分布特征研究[J].煤炭转化,2005,28(3):14-18.
- [3] 徐建平.高硫煤脱硫可行性研究[J].煤炭科学技术,2001,29(1):28-32.
- [4] 张英杰,巩冠群,王兴涌.我国煤炭资源的洁净利用分析[J].煤炭经济研究,2006(11):28-29.