

工艺与设备

F-T 废催化剂降低潞安煤煤灰熔融温度的 试验研究及其经济性探讨

王敏龙, 邓蜀平, 相宏伟

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要:针对潞安煤煤灰熔融温度高的特点, 结合潞安集团煤间接合成油项目, 通过试验考察了 F-T 废催化剂降低潞安煤煤灰熔融温度的可能性, 并在此基础上进行混煤和混配煤结合 F-T 废催化剂对潞安煤煤灰熔融性的影响试验。进而对成本进行分析, 为潞安煤制油工业生产推荐了 1 套降低煤灰熔融温度和利用 F-T 废催化剂的最佳方案。

关键词: F-T 催化剂; 配煤; 熔融; 经济分析

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)11-0051-04

Study on decreasing ash-melting temperature of Lu'an coal with spent F-T catalyst and economic analysis of it

WANG Min-long, DENG Shu-ping, XIANG Hong-wei

(Institute of Coal Chemistry, China Academic of Science, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Considering the high temperature of ash-melting of Lu'an coal, combined with the indirect process for the project of oil producing from coal in Shanxi Lu'an Group Corporation, the technology using F-T spent catalyst to decrease the ash-melting temperature of Lu'an coal is examined. The different experiments are conducted with coal blending, coal blending with combined spent F-T catalyst. The economic analysis of the comprehensive utilization of spent F-T catalyst is initially discussed. Finally, a preferred utilization plan for spent F-T catalyst is proposed for the indirect coal liquefaction process for Lu'an Group Corporation.

Key words: F-T catalyst; coal blending; melting; economic analysis

通过费托(F-T)合成技术将煤炭转化为燃料油和化学品是能源技术重要的发展方向之一^[1], 已引起了政府和企业的极大重视。2006年2月22日, 国内首家拥有自主知识产权的煤基合成油示范厂在山西潞安集团奠基, 这意味着我国完全利用自有核心技术实现“煤变油”开始进入生产阶段。

基于煤间接合成石油的工艺, 对潞安的煤气化技术提出了更高的要求, 目前合成油业内人士比较认同的是采用气流床的煤气化工艺^[2]。由于潞安煤灰熔点较高($> 1\ 500\ ^\circ\text{C}$), 而气流床气化操作要求煤灰熔融温度一般在 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 以下, 这就决定了潞安煤不能单独用于液态排渣的气流床气化炉型。配煤和添加助熔剂是解决上述问题的比较现实、经济的可行措施^[3-5]; 而此举不可避免地会引入附加问题, 而且增加了气化成本^[3-5]。另一方面, 由于在煤制油的合成阶段需要大量的 F-T 催化剂, 当其完成使用周期后, 不管是废催化剂将作为废物弃置, 还是用于回收利用, 都有一定难度, 需要较高的处理成本。

由于 F-T 催化剂是以氧化铁为主要原料, 掺加多种稀有贵金属, 经高温焙烧等过程处理得到的微晶体, 对其化学成分、结构、性能分析表明, F-T 废催化剂有可能成为降熔的一种助熔剂。笔者尝试 F-T 催化剂对潞安煤的降熔试验, 希望能对煤化工循环经济的发展有所帮助。

1 试验部分

1.1 原料、仪器设备及煤灰熔融特性温度测定方法

试验煤样选用高灰熔点的潞安 L1、L2 型煤以及低灰熔点的 A 型煤, 添加剂为 F-T 催化剂、F-T 废催化剂以及化学纯 Fe_2O_3 , 根据国标 GB212-77 测定灰分方法将其制成 $(815 \pm 10)\ ^\circ\text{C}$ 灰样。将灰样制成灰锥, 根据国标 GB/T219-1996, 使用 5E-AFII 型智能灰熔点测定仪在弱还原性气氛下测定其熔融特征温度。

1.2 试验步骤

将工业废 F-T 催化剂经过滤洗、焙烧后, 磨细到 0.2 mm 以下, 依计量与煤样混合、研匀, 按前述方

法制取灰样后再测定煤灰熔融性。试验工艺流程简图如图 1 所示。

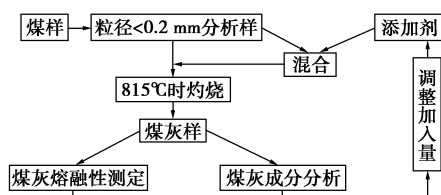


图 1 试验工艺流程简图

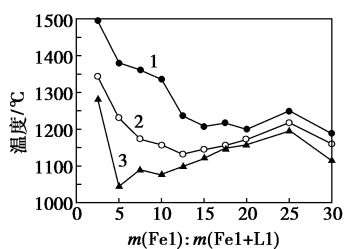
表 1 煤灰化学组成及煤灰熔融特征温度

煤样	灰分(质量分数)/%								灰熔融特性温度 ^① /℃		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	DT	ST	FT
L1	42.15	36.58	1.61	3.87	6.81	2.25	0.69	0.87	1500	> 1500	> 1500
L2	46.07	32.06	0.87	9.99	5.72	2.35	0.35	0.20	1500	> 1500	> 1500
A	37.04	15.59	0.64	17.25	14.44	0.88	0.32	0.34	1221	1275	1292

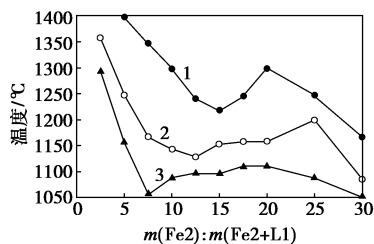
注:①DT为煤熔融的变形温度,ST为煤熔融软化温度,FT为煤熔融的流动温度。

2.1 F-T 催化剂对煤灰熔融特性的影响

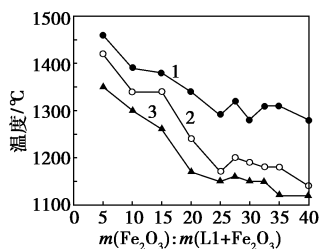
F-T 催化剂(记为 Fe1,下同)、废 F-T 催化剂(记为 Fe2,下同)和 Fe₂O₃ 对 L1 和 L2 煤灰熔融特性的影响,见图 2。



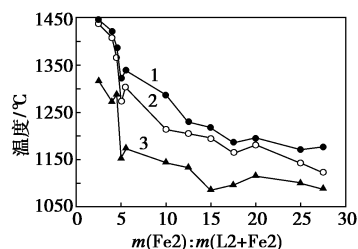
1—FT;2—ST;3—DT
(a)



1—FT;2—ST;3—DT
(b)



1—FT;2—ST;3—DT
(c)



1—FT;2—ST;3—DT
(d)

图 2 F-T 催化剂及 Fe₂O₃ 对 L 煤灰熔融特性的影响

2 试验结果与讨论

表 1 列出了试验煤样的分析数据。气流床气化工艺设计的煤灰熔融流动温度一般要求小于 1 400℃。由表 1 可以看出,L1 和 L2 的灰熔融流动温度均在 1 500℃以上,不能直接用于气流床的气化工艺。本文采用添加 F-T 催化剂以及 L 型与 A 型的混配煤结合添加 F-T 催化剂的试验研究。

对照上图 2(a)、(b)和图 2(c)可以看出,Fe2 与 Fe1 的助熔效果相当,均优于 Fe₂O₃,其原因可能和 F-T 催化剂中含有某些微晶成分有关,而且这些组分不因催化剂的失效而丢失。对比图 2(b)和图 2(d),L1 和 L2 煤中 Fe2 的添加质量分数分别超过 5.0%和 4.5%时,即可满足气流床的气化灰熔融温度的要求,L2 煤的降熔效果要优于 L1。与工业上常用的添加助熔剂相比,由于试验中采用的助熔剂为分析纯试剂,而在工业生产中常用石灰石和硫铁矿等作为助熔剂,其中的 CaO 和 Fe₂O₃ 含量较低,不仅使得其助熔效果被延缓,而且由于引入了大量的残渣,对气化工艺和设备的影响均较大(氧耗增加,设备腐蚀等问题无法避免),从长远来看,对残渣的处理也存在很大问题。使用工业废铁渣,一方面使得企业不需要外购石灰石或硫铁矿,同时也对废铁渣进行了清洁处理,从长远来看,符合“减量化、再利用、再循环”3R 原则和循环经济理念,对于整个合成

油产业链具有较大的经济性。

2.2 配煤添加 F-T 催化剂对煤灰熔融特性的影响

图3所示为配煤及添加 F-T 催化剂对煤灰熔融特性的影响曲线。

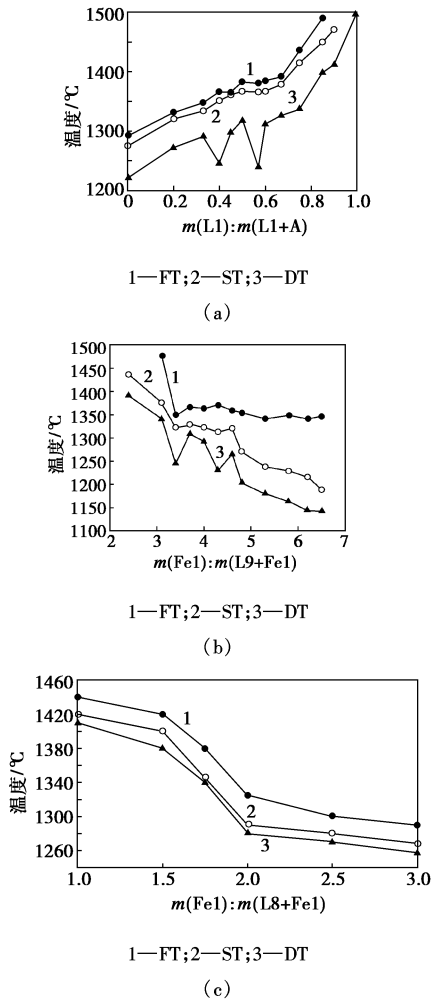


图3 配煤及添加 F-T 催化剂对煤灰熔融特性的影响曲线图

图3中混煤为 L1 煤和 A 型煤,其中 L8 为 L1 煤占 80%的比例,L9 为 L1 煤占 90%的比例。可以看到,为符合气流床气化(GSP)的气化工艺,A 煤与 L1 煤的配比,A 煤的比例不能少于 30%;采用配煤添加铁系催化剂以后,当 L1 煤的比例为 90%时,须在配煤中添加 3.30%的 F-T 催化剂,L1 煤占 80%的比例时,F-T 催化剂的添加量可以下降到 1.75%,可以预测,随着配煤中 A 煤比例的提高,F-T 催化剂的添加量还将逐步下降。

3 混煤及添加废 F-T 催化剂后的成本分析

根据生产提供的资料以及试验工作,笔者共选出 5 种典型的设计方案来降低煤灰熔融温度;以

L1 为主煤种,年产 300 万 t 的合成油项目为例,通过成本分析,简单比较了 F-T 催化剂利用方案的优劣;从成本对比出发,为潞安合成油工业项目提供了一套降低煤灰熔融温度的最佳方案。表 2 为降低 L1 煤灰熔融温度方案汇总,表 3 为各产品价格和费用列表,表 4 为各方案的经济性比较表。

表 2 方案汇总表 万 t

	原煤	F-T 催化剂	石灰石助熔剂	外购配煤	灰分增加
方案 1	1200		100		60
方案 2	1200	1.5	92		55
方案 3	850			350	
方案 4	960	1.5		240	
方案 5	1200	1.5	80		48

表 3 价格及费用表

材料	石灰石	处理废 F-T 催化剂费用	外购配煤 A	洗选装置耗费	处理残渣费用	原煤 L1
价格/元·t ⁻¹	40	15	240	15	5	200

表 4 方案的经济性比较表

	成本/万元	节约比例/%	备注
方案 1	244923		受助熔剂价格影响
方案 2	244440	0.197	受助熔剂价格影响
方案 3	254023		受外购配煤价格和质量影响
方案 4	249580	1.800	受外购配煤价格和质量影响
方案 5	243800	0.467	

注:表中各方案的年成本计算指可变成本的数据,而洗选成本及残渣处理成本没有计入。

表 2 中的情况说明如下:

(1)综合比较助熔剂的优劣以及成本,本文选用石灰石助熔剂,其中有效成分碳酸钙的比例按 90% 计算,铁矿石助熔剂可按照同样的方式进行。

(2)当采用添加助熔剂的方案 1、2、5 时,从气化工艺的经济性考虑,需对煤样进行洗选,增加了洗选部分投资。

(3)潞安集团 300 万 t/a 的合成油生产规模,需要潞安原煤大约 1 200 万 t/a,同时需要消耗 F-T 催化剂 1.5 万 t/a,F-T 废催化剂上面有黏附的重油残渣,总量约为 500 t。F-T 催化剂较为昂贵,附着重油又污染环境,残渣处理也极其不便。由于潞安原煤灰熔点较高,一般均采用添加石灰石的方案来降熔:50 万 t 的化学纯氧化钙,进而到 100 万 t 的石灰石,均由实验核算得出。1.5 万 t 催化剂的降熔效果要至少优于 3.0 万 t 的化学纯氧化钙。

笔者采用增量分析来进行成本和消耗核算。对

于表 2,只有在引入石灰石的情况下才会引起灰分的额外增加,因此方案 3、4 灰分增加均为零。

(4)方案 4 用到的复合助熔剂为同时添加石灰石和 F-T 废催化剂,针对不同批次的煤样要做批样试验。

(5)方案 2、4、5 中 F-T 废催化剂的回收利用,可以使得部分附着在其表面的石蜡等以合成气的形式回收或代替原煤的燃烧。按热值计算 1 t 附着重油,产生的热量为原煤的 2 倍。

从表 1~4 可以看出,对于方案 1 和方案 3,F-T 催化剂的生产和处理独立于整个合成油的工业链;废催化剂无论是回收利用还是作为残渣处理,一次性投资较大,且由于其表面附着有大量的固态残渣,污染环境。而其他方案对 F-T 废催化剂采用综合利用,催化剂表面的附着物得以回收,改善环境的同时,对企业也有极大的经济性。分析表明:方案 2 和方案 4 综合利用 F-T 废催化剂,其成本相对方案 1、3 有较大的降低;同时 F-T 废催化剂处置费用也为最低。设计方面,由于合成工段和气化工段在一个工业园区,毗邻而建,且由于其使用起来的定量性和延续性,方便、环保且维护费用较低。技术可行性方面,助熔剂与配煤技术施工均不成问题,但由于需要外购部分原料,有外购市场风险。采用添加 F-T 废催化剂,技术上没有变化,部分降低了市场采购量。当采用复配煤方案时,必须对配煤与添加比重重新计算。

4 结论

(1)添加 F-T 催化剂是降低煤灰熔融温度的有

效方法,由于其成分中含有某些微晶成分,其助熔效果优于 Fe_2O_3 ,而且这些组分不因催化剂的失效而丢失。

(2)复配煤结合添加 F-T 废催化剂是一项新课题,其助熔效果要优于单一的添加助熔剂和配煤。L1 煤与 A 煤 80% 的配比,添加 F-T 废催化剂质量分数为 1.75% 时,即可满足气流床气化的要求。

(3)成本分析表明,综合利用 F-T 废催化剂最为经济;F-T 催化剂全寿命周期的维护费用最低。其中方案 4 可节约成本 3.4%,方案 5 和方案 2 次之,但其有较好的稳定性。

(4)F-T 废催化剂作为 1 种新型助熔剂,对于潞安煤种,其效果要好于传统的氧化铁。由于其来源于工业废渣,使得 F-T 催化剂生产车间一为二用,同时实现了对附着物的回收,有较大的环境效益。其来源稳定可靠,运输方便;可以作为工厂备用处理。整体来看,开展废 F-T 催化剂的综合利用,可以维持原有投资设计流程,降低了合成气气化成本。

参考文献

- [1] 白亮,邓蜀平,董根全,等.煤间接液化技术开发现状及工业前景[J].化工进展,2003,22(5):441-446.
- [2] 李大尚.GSP 技术是煤制合成气(或 H_2)工艺的最佳选择[J].煤化工,2005(3):1-6.
- [3] 陈文敏,张自劭,陈怀珍.动力配煤[M].北京:煤炭工业出版社,1999.
- [4] 任晓荷,段盼盼,佟桂林.添加助熔剂降低煤灰熔点及灰黏度的研究[J].煤化工,1991,19(2):31-39.
- [5] 王泉清,曾蒲君.煤灰熔融性的研究现状与分析[J].煤炭转化,1997,20(2):32-36. ■

国家环保总局——陶氏清洁生产全国示范合作项目在第 2 年取得更大成效

在 2006 年度,中国国家环保总局与陶氏化学公司共同开展的为期 3 年的清洁生产全国示范合作项目取得了重大进展,成效超过项目首年 2005 年。

2006 年的试点企业审核结果表明,21 家试点企业共实施了 700 多个清洁生产方案,获得经济效益 3 600 万元,折算成年效益为 14 500 万元。除可观的经济效益之外,项目还在环保方面取得了进一步的成效。污水减少 167.6 万 t,废气减少 2 400 万 m^3 ,二氧化硫(SO_2)排放减少 667.2 t,节电 276.7 万 kWh,节水 372.8 万 t 以及节煤 10.8 万 t。该项目目前尚有 427 个中高费清洁生产方案计划在未来实施,并预期可产生年效益约 2 亿元。

2006 年,来自 7 个省的总共 21 家中小型企业参与了该

项目。其中北京及内蒙古更是借此机会推动当地的清洁生产审核工作,具体表现在:①内蒙古自治区环保局邀请了 60 家企业参加了培训课程,进一步促进了清洁生产在该地区的发展;②北京市环保局邀请了北京 18 个区县的环保局主管官员参加示范项目组织的培训班,对北京市的清洁生产强制审核工作起到了很大推动作用;③北京市发改委邀请了国家环保总局与陶氏清洁生产项目管理办公室的主要讲师来讲授“北京百家企业清洁生产审核课程”;④国家标准院在了解此次示范项目后,对项目特别是对取得的成果非常感兴趣,希望能在其清洁生产审核研究上得到示范项目的技术支持,为其今后的研究工作提供相关的审核案例和数据支持。(高诚公关公司)