

煤炭转化

典型高灰熔融性煤焦水蒸气气化特性研究

王 鹏^{1,2,3}, 徐春霞^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013; 3. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013)

摘 要:为解决我国高灰熔融性煤的利用难题,采用等温热重法,研究了典型贵州高灰熔融性煤焦在不同气化温度及不同水蒸气含量下的气化特性,并采用混合反应模型对试验数据进行处理,求得动力学参数。结果表明,在不同水蒸气含量下,随着气化反应温度的升高,典型贵州煤焦的反应性提高,气化反应速率的峰值增大,气化反应时间缩短;气化剂中水蒸气含量越多,煤焦反应性越好,气化反应速率的峰值越大,但当水蒸气含量大于 30% 后差别不明显;典型贵州煤焦与水蒸气反应的反应级数为 0.912 9 ~ 1.620 9,活化能为 149.34 ~ 165.12 kJ/mol。

关键词:高灰熔融性煤焦;水蒸气;气化特性;动力学

中图分类号:TQ54 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)03-0034-06

Influence of steam on gasification characteristics of typical high ash fusion coal char

WANG Peng^{1,2,3}, XU Chunxia^{1,2,3}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
2. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China;
3. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to take full advantage of high ash fusion coal, the gasification characteristics of typical Guizhou high ash fusion coal char under different gasification temperature and steam concentration were studied by isothermal thermogravimetry. The mixed reaction model was used to process the test data and the kinetic parameters were obtained. The results showed that, with the increase of gasification reaction temperature, the reactivity was improved, the peak value of gasification reaction rate increased, the gasification reaction time was shortened under different steam concentration. The more steam in gasification agent, the better the reactivity of coal char, the larger the peak value of gasification reaction rate. When the steam concentration was more than 30%, the difference was not obvious. The reaction index of typical Guizhou char gasification with steam was between 0.912 9 and 1.620 9, the activation energy was between 149.34 kJ/mol and 165.12 kJ/mol.

Key words: high ash fusion coal char; steam; gasification characteristic; kinetics

0 引 言

我国高灰熔融性煤(流动温度 FT>1 400 °C)储量丰富,约占我国煤炭储量的 57%^[1]。高灰熔融性煤因灰熔融温度高,直接用于气流床气化时,面临

“积灰和堵渣”难题,严重限制了其大规模气化利用^[2-4]。高灰熔融性煤的气化特性不同于低灰熔融性煤,国内外学者对此开展了相关研究^[5-6]。Lee 等^[7]利用管式炉对澳大利亚和印度尼西亚的 2 种高灰熔融性粉煤的气化特性进行研究,分析了温度、氧

收稿日期:2015-11-19;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.008

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2013AA051101)

作者简介:王 鹏(1979—),男,河北沧州人,副研究员,从事煤质活性炭、煤气化等方面的工作。E-mail:ccriwp@qq.com

引用格式:王 鹏,徐春霞.典型高灰熔融性煤焦水蒸气气化特性研究[J].洁净煤技术,2016,22(3):34-39.

WANG Peng, XU Chunxia. Influence of steam on gasification characteristics of typical high ash fusion coal char[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3):34-39.

煤比以及水蒸气煤比对碳转化率和合成气气体组分的影响。娄彤等^[8]利用柱塞流反应器研究了贵州老矿中煤的气化特性,并建立了一维柱塞流气化小室模型。周志豪等^[9]在沉降炉内进行了高灰熔融性煤水煤浆的气化反应性研究,主要考察了气化温度和 O/C 摩尔比对合成气组分、碳转化率和冷煤气效率的影响。乌晓江等^[1]在 25 kg/h 沉降式加压气流床气化试验装置上,研究了高灰熔融性煤在固态排渣温度范围内的气化特性及灰熔融特性。乌晓江等^[10]、王婧等^[11]在 1 100 ~ 1 400 °C 下研究高灰熔融性煤焦高温下的气化反应特性,发现煤焦水蒸气气化反应的控制步骤在 1 473 ~ 1 573 K 发生转变,由低温区的化学反应控制变为高温控区的扩散控制。我国针对高灰熔融性煤焦气化的研究起步较晚,对高灰熔融性煤气化特性的研究相对较少,且现有高灰熔融性煤的气化特性研究多在高温下进行,高灰熔融性煤的中低温气化特性研究甚少。笔者选取典型贵州高灰熔融性煤为研究对象,在中低温 850 ~ 1 100 °C 下,系统考察了高灰熔融性煤与水蒸气气化的气化特性,以期完善我国高灰熔融性煤在不同温度范围的气化特性,为我国高灰熔融性煤采

用固态排渣气化的利用方式提供基础数据支持。

1 试 验

1.1 试验煤焦样品及制备

实际气化炉中升温速率很快,为使试验用煤焦更贴近气化炉的实际情况,煤焦采用一维常压沉降炉制备,获得高升温速率下的快速焦产品。煤样磨粉并过 0.106 mm 筛子,取筛下物制焦,制焦过程在一维管式电加热沉降炉中进行。炉膛为刚玉管,加热元件为硅钼棒(最高可控温度为 1 600 °C),通入纯度为 99.99% 的 N₂ 作为保护气,携带煤粉通过预先加热至 1 000 °C 的炉膛。给粉量控制为 0.5 kg/h,保证煤焦在炉内有足够的停留时间,根据炉膛恒温段长 2.1 m,内径 50 mm,控制 N₂ 流量为 60 L/min,计算出煤焦在炉内的停留时间为 3 ~ 4 s。在沉降炉底部设置冷却回收装置,试验结束后回收煤焦并密封干燥保存,供热天平试验用。

试验采用典型贵州煤样老矿精煤制得的快速热解焦为试验样品,老矿精煤(LKJM)及老矿精煤快速热解焦(LKJMKJ)的煤质分析见表 1、表 2。

表 1 原煤及焦样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of raw coal and coal char samples

样品	工业分析/%					元素分析/%					$Q_{gr,d}/$ (MJ · kg ⁻¹)	焦渣特征 CRC
	M_{ad}	A_d	V_d	FC_d	M_{ar}	$w(C_d)$	$w(H_d)$	$w(N_d)$	$w(O_d)$	$w(S_{1,d})$		
LKJM	2.49	13.33	32.81	53.86	4.40	75.15	4.64	1.39	4.43	1.06	30.90	5
LKJMKJ	0.75	21.30	5.39	73.31	—	73.82	1.17	1.33	1.44	0.39	26.92	2

表 2 原煤及焦样的灰熔融性及灰成分分析

Table 2 Ash fusibility and composition analysis of raw coal and coal char samples

样品	灰熔融性/°C				灰成分(质量分数)/%										
	DT	ST	HT	FT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
LKJM	1 430	>1 500	>1 500	>1 500	53.96	30.23	5.77	2.92	2.87	0.89	0.64	0.37	0.05	1.62	0.24
LKJMKJ	1 230	1 410	1 430	1 450	52.19	26.84	7.10	2.81	4.44	1.13	0.62	0.41	0.14	2.53	0.25

1.2 试验装置和方法

热天平试验所用仪器为德国 Netzsch 公司生产的 409PG 型热综合分析仪。装样量为 15 mg 左右,采用 Ar 为保护气体,流量 20 mL/min。试验开始前,称好样品,打开 Ar 阀门,以 10 K/min 升温速率升温至设定温度,打开进水阀门,并连通 N₂,调整水

蒸气浓度至设定值,开始气化反应。由计算机自动记录反应时间和样品质量的变化。

1.3 试验条件

试验压力为常压,试验温度为 850、900、950、1 000、1 100 °C,气化剂为水蒸气,含量为 20%、30%、40%、50%,其余为 N₂。

碳转化率 x 以无水无灰固定碳为基准,即

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0(1 - V_d - A_d)} \quad (1)$$

式中, m_0 为反应开始时焦样质量, mg; m_t 为反应进行 t 时刻后焦样质量, mg; V_d 为反应开始时焦样中挥发分, %; A_d 为反应开始时焦样中灰分, %。

$$r = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

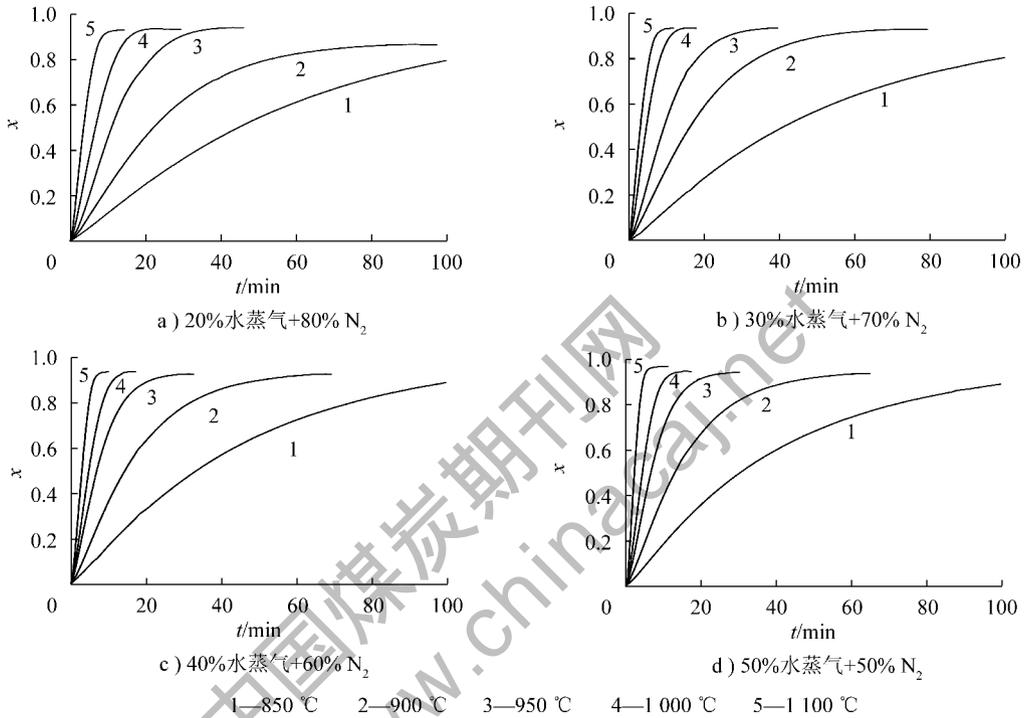


图1 不同水蒸气含量下气化温度对老矿精煤快速热解焦炭转化率的影响

Fig. 1 The effect of temperature on carbon conversion of LKJM char under different steam concentration

由图1可知,不同水蒸气配比下,在同一反应时间,典型贵州煤焦的固定碳转化率均随着反应温度的升高而增加。随温度的升高,煤焦达到最大转化率的时间缩短,说明反应温度越高,煤焦的反应性越好。随着温度升高,转化率曲线斜率增大,说明反应速率加快。

2.1.2 气化温度对气化反应速率的影响

不同气化温度下,典型贵州煤焦与30%水蒸气进行气化反应的反应速率随时间的变化关系如图2所示。

由图2可知,在不同温度下,随着时间的增加,典型贵州煤焦与30%水蒸气进行气化反应的反应速率均呈现先增加后减少的山峰状变化趋势,且气化温度越高,气化反应速率的峰值越大,气化反应所需时间越短。这与胡世磊^[5]对高灰熔融性煤气化

式中, r 为气化反应速率, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

2 试验结果与讨论

2.1 煤气化反应影响因素

2.1.1 气化温度对碳转化率的影响

由热重试验数据计算得出典型贵州煤焦在不同水蒸气配比、不同气化温度下的碳转化率随反应时间的变化如图1所示。

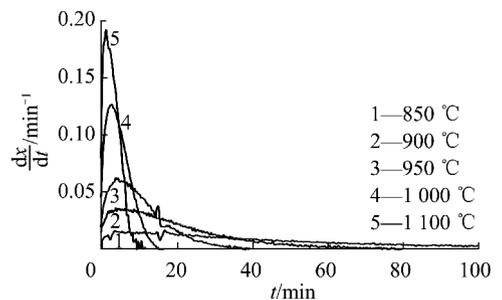


图2 30%水蒸气下气化温度对老矿精煤快速热解焦炭气化反应速率的影响

Fig. 2 The effect of temperature on gasification reaction rate of LKJM char under 30% steam concentration

反应动力学研究结论一致。气化反应速率出现先增大后减小的现象,首先是由于在热重分析仪上,煤焦与水蒸气进行气化反应时,水蒸气通入热重分析仪

的炉腔后,逐渐置换炉腔内的惰性气体,直至平衡,因此炉腔内水蒸气的浓度存在由低到高直至恒定的变化规律;其次水蒸气到达煤焦微孔表面与煤焦进行气化反应,需要一定时间透过煤焦粒外气膜边界层;最后随着反应的进行,煤焦内孔隙逐步打开,并出现新的孔隙,增加了煤焦的表面积,三者共同影响使得反应速率在气化反应初期增高。气化反应速率在快速达到峰值后逐渐下降,这主要是由于随着反应的进行,煤焦中碳元素与水蒸气反应生成气态产物离开煤焦,使得煤焦内部产生很多大孔,且孔隙间发生重叠,因此煤焦的表面积逐渐减小,导致反应速率降低。

2.1.3 水蒸气含量对碳转化率的影响

温度为900℃时,典型贵州煤焦与4种不同含量水蒸气气化反应的碳转化率 x 随反应时间的变化如图3所示。

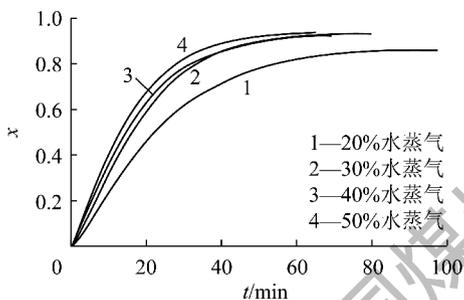


图3 900℃下水蒸气含量对老矿精煤快速热解焦碳转化率的影响

Fig. 3 The effect of steam concentration on carbon conversion of LKJM char under 900℃

由图3可知,900℃下,典型贵州煤焦与不同含量水蒸气进行气化反应,相同反应时间的固定碳转化率由高到底依次为:50%水蒸气>40%水蒸气>30%水蒸气>20%水蒸气。即气化剂中水蒸气含量越高,煤焦的反应性越好,但当水蒸气含量大于30%后差别不明显。20%水蒸气的转化率明显低于其他3种水蒸气含量的转化率,说明在20%水蒸气下该煤焦的反应性较差。

2.1.4 水蒸气含量对气化反应速率的影响

900℃下,典型贵州煤焦与不同含量水蒸气进行气化反应的反应速率随时间的变化如图4所示。

由图4可知,900℃下,典型贵州煤焦与不同含量水蒸气进行气化反应的反应速率均呈现先增加后减少的山峰状变化趋势,且水蒸气含量越高,气化反应速率的峰值越大,气化反应所需时间越短。对比

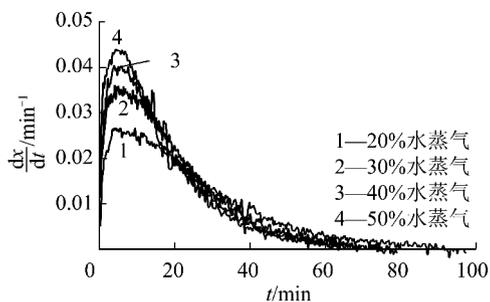


图4 900℃下水蒸气含量对老矿精煤快速热解焦气化反应速率的影响

Fig. 4 The effect of steam concentration on gasification reaction rate of LKJM char under 900℃

图4和图2可以发现水蒸气含量的增加对反应速率的影响小于气化温度升高对反应速率的影响。

煤焦气化反应速率峰值随水蒸气含量的升高而增大,原因为水蒸气含量越高,气化剂中水蒸气浓度越高,水蒸气分子与煤焦表面碰撞的机会越多,因此反应速率越高。

2.2 煤气化反应动力学

2.2.1 动力学模型

煤焦气化反应是典型的气固非均相反应。动力学模型的目的是用简单的方程预测反应进程。由于煤组成结构的不均一性及煤气化反应的复杂性,前人开发了多种煤气化反应动力学模型。常用的煤气化动力学模型有均相反应模型、缩核反应模型、混合反应模型和分布活化能模型^[12]。其中,混合模型在很大程度上考虑了经验因素。王鹏等^[13]、周静等^[14]用混合模型处理了气化试验数据,得到了气化动力学参数。

考虑到煤本身组成的复杂性及煤种的多样性,以及煤颗粒反应时,比表面积和煤焦孔隙结构不停变化,本文选用混合反应模型处理试验数据,求取动力学参数。混合反应模型常用的表达式为

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (3)$$

式中, k 为反应速率常数, min^{-1} ; n 为反应级数。

在其他试验条件固定时,反应速率常数 k 仅是反应温度 T 的函数,并遵循阿累尼乌斯(Arrhenius)方程,即

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中, k_0 为频率因子,又称指前因子,决定于反应物系的本质, min^{-1} ; E_a 为活化能, J/mol ; R 为通用气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。利用混合模型计算动

力学参数的方法见文献[15]。

2.2.2 动力学参数计算

按上述方法求解动力学参数,将同一水蒸气含

量,不同气化反应温度的反应速率常数的负对数值对 $\frac{1}{T}$ 作图(图5),动力学参数计算结果见表3。

表3 老矿精煤快速热解焦与水蒸气气化反应动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of gasification between LKJM char with steam

水蒸气含量	气化温度/K	n	k/min^{-1}	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln k_0$	R^2
20% 水蒸气+80% N ₂	1 123	0.967 4	0.015 5	149.34	12.085	0.968 4
	1 173	1.620 9	0.047 7			
	1 223	1.182 2	0.090 2			
	1 273	1.021 2	0.134 6			
	1 373	1.310 2	0.318 6			
30% 水蒸气+70% N ₂	1 123	1.165 6	0.019 4	155.80	13.022	0.957 1
	1 173	1.311 3	0.058 7			
	1 223	1.354 9	0.122 6			
	1 273	1.050 3	0.226 9			
	1 373	1.259 6	0.413 3			
40% 水蒸气+60% N ₂	1 123	0.912 9	0.020 3	150.68	12.561	0.952 8
	1 173	1.413 9	0.069 2			
	1 223	1.311 0	0.134 2			
	1 273	1.003 9	0.195 1			
	1 373	1.137 4	0.435 7			
50% 水蒸气+50% N ₂	1 123	1.075 8	0.024 0	165.12	14.184	0.974 4
	1 173	1.379 2	0.077 5			
	1 223	1.274 6	0.161 2			
	1 273	0.971 3	0.216 2			
	1 373	1.338 0	0.702 2			

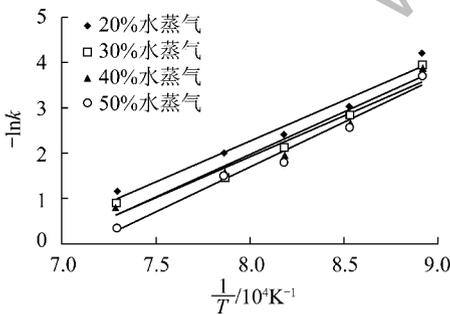


图5 老矿精煤快速热解焦与不同含量水蒸气气化反应的 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius chart of gasification between LKJM char with different steam concentration

由图5及表3可知,反应速率常数负对数值对

$\frac{1}{T}$ 作图的线性较好,在不同水蒸气含量下,老矿精煤快速热解焦的反应速率常数 k 均随温度的升高而

增加;试验煤焦与水蒸气反应的反应级数为 0.912 9 ~ 1.620 9,活化能为 149.34 ~ 165.12 kJ/mol,这与乌晓江等^[10]对高灰熔融性煤的低温区域活化能的研究结果基本接近。

3 结 论

1) 反应温度越高,煤焦的反应性越好。不同温度下,煤焦与水蒸气的气化反应速率均呈现先增加后减少的山峰状变化趋势,且气化温度越高,气化反应速率的峰值越大,气化反应所需时间越短。

2) 气化剂中水蒸气含量越高,煤焦的反应性越好,气化反应速率的峰值越大,气化反应所需时间越短,但当水蒸气含量大于 30% 后差别不明显。

3) 典型贵州煤样制得的快速热解焦与水蒸气反应的反应级数为 0.912 9 ~ 1.620 9,活化能为 149.34 ~ 165.12 kJ/mol。

参考文献 (References):

- [1] 乌晓江,张忠孝,朴桂林,等.高灰熔点煤加压气流床气化特性[J].燃烧科学与技术,2009,15(2):182-186.
Wu Xiaojiang, Zhang Zhongxiao, Piao Guilin, *et al.* Gasification characteristics of coal with high ash fusion temperature in lab-scale down-flow gasifier[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2009, 15(2): 182-186.
- [2] Collot Anne Gaelle. Matching gasification technologies to coal properties[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 65(3/4): 191-212.
- [3] 李振珠,李风海,马名杰,等.高灰熔点煤灰熔融特性的可控调整研究进展[J].化学工程,2015,43(3):60-63,78.
Li Zhenzhu, Li Fenghai, Ma Mingjie, *et al.* Review on controllable adjustment of coal ash melting characteristics with high ash melting point[J]. Chemical Engineering (China), 2015, 43(3): 60-63, 78.
- [4] 李寒旭,陈方林.配煤降低高灰熔融性淮南煤灰熔点的研究[J].煤炭学报,2002,27(5):529-533.
Li Hanxu, Chen Fanglin. Coal blending to reduce the ash fusion temperature of high fusability Huainan coal[J]. Journal of China Coal Society, 2002, 27(5): 529-533.
- [5] 胡世磊.高灰熔点煤气化反应动力学研究[D].上海:上海交通大学,2013:29-30.
- [6] Kim Y J, Lee S H, Kim S D. Coal gasification characteristics in a downer reactor[J]. Fuel, 2001, 80(13): 1915-1922.
- [7] Lee J G, Kim J H, Lee H J. *et al.* Characteristics of entrained flow coal gasification in a drop tube reactor[J]. Fuel, 1996, 75(9): 1035-1042.
- [8] 娄彤,张忠孝,周志豪.贵州高灰熔点煤气化特性研究[J].煤炭转化,2015,38(1):27-32.
Lou Tong, Zhang Zhongxiao, Zhou Zhihao. Study on gasification characteristics of guizhou coal with high fusion temperature[J]. Coal Conversion, 2015, 38(1): 27-32.
- [9] 周志豪,张忠孝,娄彤,等.高灰熔点煤气化特性的实验研究[J].上海理工大学学报,2014,36(6):522-526,531.
Zhou Zhihao, Zhang Zhongxiao, Lou Tong, *et al.* Experimental study on gasification characteristics of high ash slag fusibility coal[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2014, 36(6): 522-526, 531.
- [10] 乌晓江,张忠孝,朴桂林,等.高灰熔点煤高温下煤焦CO₂/水蒸气气化反应特性的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,27(32):24-28.
Wu Xiaojiang, Zhang Zhongxiao, Piao Guilin, *et al.* Experimental study on gasification reaction characteristics of chinese high ash fusion temperature coal with CO₂ and steam at elevated temperature[J]. Proceedings of The Chinese Society for Electrical Engineering, 2007, 27(32): 24-28.
- [11] 王婧,张忠孝,金晶,等.中国典型煤种煤焦-水蒸气气化反应特性研究[J].上海理工大学学报,2009,31(2):139-144.
Wang Jing, Zhang Zhongxiao, Jin Jing, *et al.* Experimental study on gasification characteristics of Chinese typical high ash fusion temperature coal with steam[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2009, 31(2): 139-144.
- [12] 向银花,王洋,张建民,等.煤气化动力学模型研究[J].燃料化学学报,2002,30(1):21-26.
Xiang Yinhua, Wang Yang, Zhang Jianmin, *et al.* A study on kinetic models of char gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and technology, 2002, 30(1): 21-26.
- [13] 王鹏,文芳,步学朋,等.煤焦与CO₂及水蒸气气化反应的研究[J].煤气与热力,2005,25(3):1-6.
Wang Peng, Wen Fang, Bu Xuepeng, *et al.* Study on gasification reaction of coal char with CO₂ and water vapour[J]. Gas & Heat, 2005, 25(3): 1-6.
- [14] 周静,周志杰,龚欣,等.煤焦二氧化碳煤气化动力学研究(I)等温热重法[J].煤炭转化,2002,25(4):66-69.
Zhou Jing, Zhou Zhijie, Gong Xin, *et al.* Study of char-CO₂ gasification (I) by isothermal thermogravimetry[J]. Coal Conversion, 2002, 25(4): 66-69.
- [15] 徐春霞.煤焦与水蒸气及CO₂共气化实验研究[D].北京:煤炭科学研究总院,2008:49-51.
- (上接第33页)
- Wei Ning, Dang Hongyan, Kang Enxing. Discussion on emitted ability sulfur detection method in coal[J]. Coal Quality Technology, 2014(1): 30-32.
- [11] 曾艳.库仑法分析试样粒度对硫分测值的影响[J].洁净煤技术,2011,17(5):90-92.
Zeng Yan. Influence of sample particle size on sulfur measured value by coulometry[J]. Clean Coal Technol, 2011, 17(5): 90-92.
- [12] 惠君健.对煤灰中三氧化硫测定的探讨与尝试[J].煤质技术,2008(5):40-41.
Hui Junjian. Discussion on the determination of the sulphur trioxide in coal ash[J]. Coal Quality Technolog, 2008(5): 40-41.
- [13] 范志斌,于文涛,武玉霞,等.库仑法测硫优缺点分析及改进措施论述[J].煤质技术,2012(4):43-49.
Fan Zhibin, Yu Wentao, Wu Yuxia, *et al.* Discussion on the improvement measures and the advantages and disadvantages analysis of sulfur content determination by coulomb method[J]. Coal Quality Technology, 2012(4): 43-49.
- [14] DL/T 567.7—2007,火力发电厂燃料试验方法 第7部分:灰及渣中硫的测定和燃煤可燃硫的计算[S].
- [15] 孙洪宾,成 立,王 英,等.库仑滴定法在煤灰分测硫中的应用研究[J].科技传播,2011(18):147.
Sun Hongbin, Cheng Li, Wang Ying, *et al.* Application of coulometric titration method determination of total sulfur in ash[J]. Applied Technology, 2011(18): 147.