

无烟煤水煤浆燃烧特性和气化特性研究

颜淑娟^{1 2 3 4}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 节能工程技术研究分院, 北京 100013; 2. 国家水煤浆工程技术研究中心, 北京 100013; 3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013; 4. 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)

摘要: 为了提高水煤浆成浆浓度, 选取一种无烟煤作为研究对象, 分别利用常规研磨工艺和分级研磨工艺进行制浆实验考察其成浆性能。结果表明: 利用分级研磨工艺优化粒度后, 水煤浆浓度能达到 67.3%, 成浆性良好。选取 2 种工艺制得的样品进行了燃烧特性实验, 发现采用分级研磨工艺制得的样品的燃点和燃烬温度有一定程度的降低, 燃烬指数增大, 加入助燃剂后该特性更加明显, 这是由于分级研磨工艺所制水煤浆中细颗粒含量增加, 反应活性变好。重点考察了不同催化剂加入量对煤样气化反应活性的影响。随着催化剂加入量的增加, 气化反应活性有不同程度提高, 实验样品的催化剂的最佳加入量为 0.2%。

关键词: 无烟煤; 分级研磨; 水煤浆; 燃烧特性; 催化剂; 气化反应

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)05-0093-04

Combustion and gasification characteristics of anthracite coal water mixture

YAN Shujuan^{1 2 3 4}

(1. Energy Conservation and Engineering Technology Research Institute, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China; 2. National CWM Engineering and Technology Center, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China; 4. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: To improve the mass concentration of coal water mixture (CWM), a type of anthracite was selected as raw material to investigate its slurryability. Traditional and classified grinding CWM preparation processes were used in the tests. The results show that the concentration of CWM reaches to 67.3% when the anthracite particle size distribution is optimized by classified grinding process. Investigate the combustion characteristics of the CWM samples prepared by traditional and classified grinding processes. It is found that the ignition point and burnout temperature reduce in some extent and the burnout index increase. The combustion improver makes this characteristics more obvious. This is because classified grinding process increases the small size coal particles which has better reactivity. Meanwhile, the effects of catalyst content on gasification reactivity are investigated. The results prove that the catalyst improves the gasification reactivity. The optimum added content of catalyst is 0.2% for the samples.

Key words: anthracite; classified grinding; coal water mixture; combustion characteristic; catalyst; gasification reactivity

0 引 言

水煤浆是由一定粒度级配的煤粉、少量添加剂和水混合而成的稳定流体^[1], 影响水煤浆成浆浓度的因素有很多, 其中煤质特性非常重要。无烟煤的活性较差^[2], 在制浆中应用较少, 实验选取了有代

表性的贵州无烟煤, 进行了成浆性实验、燃烧特性实验和气化反应活性实验。

1 无烟煤成浆性实验

1.1 实验样品

无烟煤样性质分析见表 1。

收稿日期: 2014-06-20; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.05.023

基金项目: 煤炭科学研究总院基础资助项目(2012JC07)

作者简介: 颜淑娟(1983—), 女, 山东菏泽人, 助理研究员, 从事水煤浆制备和添加剂研发工作。E-mail: yanshujuan@163.com

引用格式: 颜淑娟. 无烟煤水煤浆燃烧特性和气化特性研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(5): 93-96.

YAN Shujuan. Combustion and gasification characteristics of anthracite coal water mixture[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 93-96.

灰分虽然不直接参加气化反应,但却消耗煤在氧化反应中产生的反应热,灰分越高,煤的发热量越低,浆化特性也较差。煤的挥发分越高,越利于气化

反应,并增加煤气产率。但是挥发分太高的煤容易自燃,为储煤带来一定困难。表1表明,样品属低挥发分煤。

表1 无烟煤样性质分析

%

工业分析					元素分析				
$M_{t,ar}$	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_d	$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{t,ad})$	$w(O_{ad})$
15.45	1.21	11.29	10.71	77.75	77.97	3.28	1.32	1.36	3.63

1.2 实验方法

常规工艺制浆:将原料煤破碎到小于6 mm,后将其放入棒磨机中磨矿,每次入料2.5 kg。磨矿时间根据煤的磨矿特性与出料粒度要求选择,棒磨机选择不同时间点,并将对应时间点的煤粉取出。对每个时间点的煤粉用GS-86型电动振筛机进行干法筛分,测出其粒度分布。根据气化水煤浆粒度分布的具体要求,选择此时的煤粉为干法成浆性实验的原料。在同一粒度分布条件下,按照设定浓度,分别加入定量的煤粉、添加剂和水进行成浆性实验,并对浆体的质量浓度、黏度($<1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)、流动性和稳定性进行研究。

分级研磨工艺制浆:前期操作与常规工艺磨矿相同。将磨好的煤粉取出。取出制备好的部分粗粒

度煤粉,然后将其放入超细研磨机中进行磨矿,每次入料0.7 kg,根据煤的磨矿特性确定磨矿时间。按照设定浓度,将粗粉和细粉按照不同比例混合,加入定量添加剂和水进行成浆性实验,并对浆体的质量浓度、黏度和粒度进行考察,选择最佳粒度级配^[3]。

1.3 结果分析

常规制浆工艺条件下的成浆性实验结果见表2,分级研磨工艺实验结果见表3。

表2 常规制浆工艺下无烟煤成浆性

浓度/ %	表观黏度(100 s^{-1} , 25 °C) / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	流动性	稳定性 (24 h后)	粒度分布 ($<0.075 \text{ mm}$) / %
64.50	832	A ⁻	B	60.05

注:流动性A表示煤浆能从平勺中连续流下;流动性B表示煤浆能从平勺中断续流下

表3 分级研磨工艺下无烟煤成浆性

$m_c : m_x$	浓度 / %	表观黏度 (100 s^{-1} , 25 °C) / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	流动性	稳定性 (24 h后)	粒度分布 / %		
					$<1.000 \text{ mm}$	$<0.450 \text{ mm}$	$<0.075 \text{ mm}$
95:5	67.31	1113	B	A ⁻	98.16	94.01	60.10
90:10	67.49	1090	A ⁻	A	99.32	98.32	65.13
85:15	67.30	1083	A	A	100	100	70.17

注: m_c 、 m_x 分别为粗粉和细粉质量

由表2可知,利用常规工艺制浆,按照气化浆粒度要求,制浆浓度能够达到64.5%。由表3可知,将粗细粉按照不同比例进行混合,在 $m_c : m_x = 85 : 15$ 时,粒度级配合理,浆态较好,此时水煤浆浓度为67.30%。

2 无烟煤燃烧特性研究

2.1 热天平实验

无烟煤的煤质特征决定了其反应活性较差^[4-6]。分别取一定量的无烟煤常规工艺浆样(样品1)、分级研磨工艺浆样(样品2)、分级研磨工艺加一定量助燃剂浆样(样品3),进行 O_2 气氛下的热

天平实验,所得结果如图1—图3和表4所示。

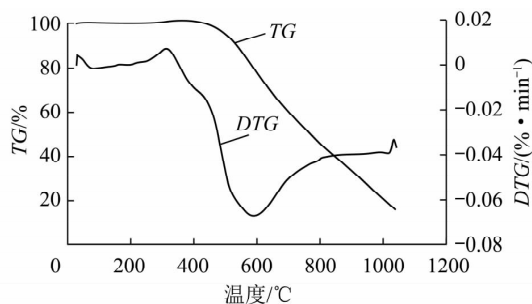


图1 无烟煤常规工艺浆样TG-DTG

2.2 结果分析

无烟煤分级研磨工艺浆样、无烟煤分级研磨工

艺加助燃剂煤浆的挥发分初析温度和燃点均比无烟煤常规工艺浆样低。无烟煤常规工艺浆样燃点温度 817 °C, 无烟煤分级研磨工艺浆样燃点温度 809 °C, 与无烟煤常规工艺浆样相比降低了 8 °C, 加入助燃剂后的煤浆样品燃点温度为 772 °C, 与无烟煤常规工艺浆样相比降低了高达 45 °C。3 个样品的燃点特性指数也依次变大。这是由于分级研磨制浆工艺所制浆样中细颗粒含量增加, 煤浆颗粒比表面积增大, 煤浆的反应活性变好, 助燃剂的加入对无烟煤的燃烧特性影响更为明显^[7-8]。

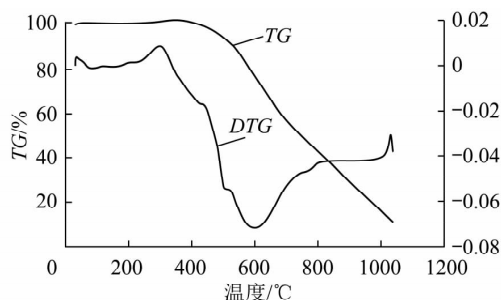


图 2 无烟煤分级研磨工艺浆样 TG-DTG

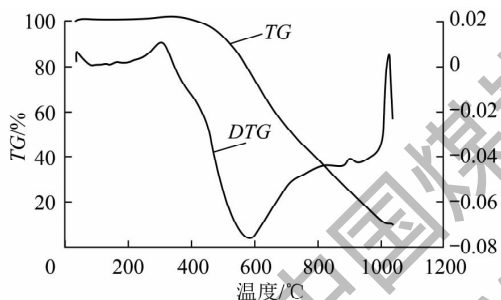


图 3 无烟煤分级研磨工艺加助燃剂浆样 TG-DTG

表 4 水煤浆样品的燃烧特征值

样品	挥发分初析温度/°C	燃点/°C	燃点温度/°C	T_0/s	$F/\%$	$f_1/\%$	$f_2/\%$	$C_b/(10^{-4} \cdot s^{-1})$
1	475	596	817	331	98	20.19	77.81	7.8392
2	467	590	809	328	98	20.85	77.15	8.2394
3	458	580	772	288	98	22.28	75.72	10.2167

注: T_0 为燃点时间; f 为 T_0 时刻对应的煤样失重率; f_1 为 TG 曲线上燃点对应的煤样失重率; $f_2 = f - f_1$, 为后期燃点率; C_b 为燃点特性指数 $C_b = (f_1/f_2) / T_0$

3 无烟煤气化反应活性研究

3.1 实验方法

气化反应动力学是煤气化技术的关键, 研究深入与否直接影响气化炉的设计和改造, 目前主要的煤气化反应动力学方法有热重法、金属丝网加热法、沉降炉

和流化床气化炉及滴管炉法、等离子法^[9-12]。

实验选用热重法, 该方法可准确测定物料质量变化, 干扰小^[13]。采用美国 TA 公司生产的 Q500 TGA 热重分析仪。在软件中设定稳定及气氛条件, 初始化工作条件, 开始测量。实验升温速率为 10 °C/min, 在升温过程中通入 CO₂, 升温至 900 °C 后恒温至质量不再变化。

通过煤中碳转化率的变化(即煤中碳与 CO₂ 反应转化为 CO 后的失重变化)来判定催化气化的活性^[14-15]。碳转化率计算公式如下:

$$a = (m_0 - m) / (m_0 - m_\infty)$$

式中 m_0 是初始质量; m 是某一时刻的质量; m_∞ 是反应无时间限制进行到最后的质量。

3.2 结果分析

采用分级研磨制浆工艺进行制浆, 浆样的燃烧特性显著提高。在气化反应活性实验中, 也得到一致的规律, 无烟煤分级研磨制浆工艺所制取的浆样其失重时间提前, 最大失重速率提高, 碳转化率提高。在此基础上, 实验重点考察了催化剂对气化反应活性的影响。

选取煤气化常用催化剂 1, 在制浆过程中分别加入干基煤的 0.1%、0.2%、0.3% 进行制浆, 将浆样干燥后制得样品进行 CO₂ 气氛下的热重实验, 得到失重曲线、失重速率曲线和碳转化率曲线。如图 4—图 6 所示。

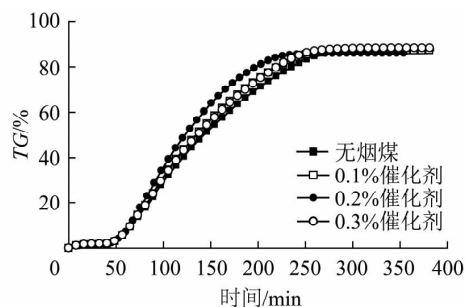


图 4 催化剂加入量对样品失重的影响

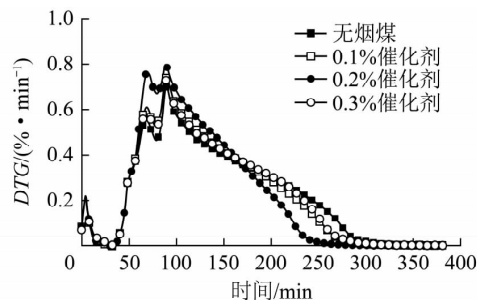


图 5 催化剂加入量对样品失重速率的影响

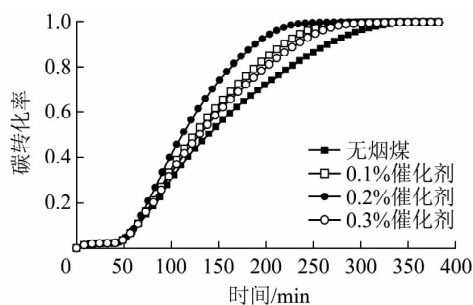


图6 催化剂加入量对碳转化率的影响

由图6可以看出,加入催化剂后,样品的失重过程加快,最大失重速率由0.7041%/min增大为0.8034%/min,在反应时间和温度相同时,浆样的碳转化率明显变大。但这一规律并不随着催化剂加入量的增加而持续变化,说明该煤种在特定粒度下的水煤浆浆样,有一个较佳的催化剂加入量。针对本项目所选取的无烟煤,催化剂1的最佳加入量为0.2%。

4 结 语

研究的无烟煤具备较好的成浆性能,利用分级研磨工艺,制浆浓度可达67.3%。由于其煤质特点,无烟煤反应活性较差,但通过优化粒度级配和加入催化剂等方式,煤样的燃烧特性和气化特性都有了显著提高。下一步的研究应详细考察温度、压力对无烟煤及低挥发分煤气化反应活性的影响,并进行多种催化剂的催化气化实验,开发高性价比的催化剂。

(上接第89页)

参考文献:

- [1] 汪宝林. 煤气化化学与技术进展[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(3): 69-74.
- [2] 李 瑶, 郑化安, 张生军, 等. 煤制合成天然气现状与发展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 62-66, 69.
- [3] 亢万忠. 当前煤气化技术现状及发展趋势[J]. 大氮肥, 2012, 35(1): 32-40.
- [4] 钱 卫, 黄于益, 张庆伟, 等. 煤制天然气(SNG)技术现状[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 27-31.
- [5] 赵 亮, 陈允捷. 国外甲烷化技术发展现状[J]. 化工进展, 2012, 31(S1): 176-179.
- [6] 田基本. 煤制天然气气化技术选择[J]. 煤化工, 2009, 10(5): 19-24.
- [7] 苗兴旺, 吴 枫, 张数义. 煤制天然气技术发展现状[J]. 氮肥技术, 2010, 31(1): 6-8.
- [8] 胡四斌. 煤制合成天然气项目工艺方案与技术经济比较[J].

参考文献:

- [1] 何国锋, 詹 隆, 王燕芳. 水煤浆技术发展与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 陈雪枫. 中国无烟煤利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 何国锋. 水煤浆新技术研发与实践[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.
- [4] 马志刚, 方梦祥, 张 锋, 等. 无烟煤的燃尽特性分析[J]. 热力发电, 2008, 37(1): 13-16.
- [5] 于遵宏, 王辅臣. 煤炭气化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [6] 陈朝柱, 俞建洪. 开发利用我省无烟煤制造水煤浆的可行性分析[J]. 福建能源开发与节约, 2001(2): 24-27.
- [7] 姜秀民, 杨海平, 刘 辉, 等. 粉煤颗粒粒度对燃烧特性影响热分析[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(12): 142-145.
- [8] 公旭中, 郭占成, 王 志. Fe₂O₃ 催化无烟煤燃烧燃点降低机理的实验研究[J]. 化工学报, 2009, 60(7): 1707-1713.
- [9] 代松涛, 许慎启, 于广锁. 煤气化反应动力学实验研究方法进展[J]. 煤炭转化, 2008(7): 86-90.
- [10] 陈家仁. 煤炭气化的理论与实践[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2007.
- [11] 张济宇, 林 驹, 黄文沂, 等. 低活性劣质无烟煤的催化气化[J]. 煤炭转化, 2001(10): 32-39.
- [12] 匡建平. 黑液水煤浆催化气化机理以及气流床气化数值模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [13] 刘 艳. 利用热重分析仪研究煤的催化气化[D]. 西安: 西北大学, 2007.
- [14] 王晓鹏. 不同煤种水煤浆与黑夜水煤浆在常压和加压条件下的气化特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [15] 陈亚妮. 热重法研究煤焦-CO₂的催化气化反应性[D]. 西安: 西北大学, 2009.

化肥设计, 2012, 50(4): 1-4.

- [9] 朱瑞春, 公维恒, 范少锋. 煤制天然气工艺技术研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(6): 81-83.
- [10] 郭东升. 中国煤制天然气发展现状研究[J]. 广州化工, 2013, 41(2): 1-4.
- [11] 蔺华林, 李克健, 赵利军. 煤制合成天然气现状及其发展[J]. 上海化工, 2010, 35(9): 25-29.
- [12] 蔡东方, 王 黎, 徐 静, 等. 煤制天然气煤气化技术的研究现状及分析[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(5): 44-46.
- [13] 张 腊, 米金英. 干煤粉加压气化技术的现状和进展[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 74-78.
- [14] 王 鹏, 张科达. 碎煤加压固定床气化技术进展[J]. 煤化工, 2010, 37(1): 5-6.
- [15] 包福军. GSP粉煤气化生产天然气变换工艺改进的探讨[J]. 广州化工, 2014, 42(7): 16-17.
- [16] 马园媛. 关于水煤浆气化技术在我国的应用发展[J]. 科技与企业, 2014(6): 264.