

Fe₃Al 滤芯在煤气化装置飞灰过滤器中的应用

王浩¹, 杨军军¹, 刘冠颖¹, 王凡¹, 王军², 朴竣明², 李海宾²

(1. 中国钢研科技集团安泰科技股份有限公司, 北京 100081;
2. 中国神华煤制油化工有限公司鄂尔多斯分公司, 内蒙古鄂尔多斯 017209)

摘要: 为了解决在干法除尘煤气化技术中广泛使用的飞灰过滤器陶瓷滤芯断裂问题, 以神华煤制油装置飞灰过滤器为研究对象, 将采用 Fe₃Al 材料制得的滤芯在过滤器中使用。通过测定合成气及飞灰特性、过滤效率、流量-压差曲线、滤饼孔隙率等来分析这种新型材料的性能。结果表明: 该滤芯在处理量 $3 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ 情况下, 压差稳定控制在 20 kPa 左右。同时具有良好的耐 H₂S 腐蚀能力, 轻微表面腐蚀产物为颗粒状 FeS, 直径小于 0.5 μm, 可以实现在煤气化装置中的稳定应用。

关键词: 飞灰; 过滤器; 煤气化; Fe₃Al; 滤芯; 应用

中图分类号: TQ545

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)01-0078-05

Application of Fe₃Al filter element in fly ash filter of coal gasification device

WANG Hao¹, YANG Jun-jun², LIU Guan-yin¹, WANG Fan¹, WANG Jun², PIAO Jun-ming², LI Hai-bin²

(1. Advanced Technology and Materials Co., Ltd., China Iron and Steel Research Institute Group Co., Ltd., Beijing 100081, China;
2. Ordos Branch, China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Ordos 017209, China)

Abstract: The ceramic filter element in fly ash filter frequently broke in the process of dry-type dust collection. To resolve this problem, taking the fly ash filter installed in Shenhua coal to liquid facility as research object, developed a new type filter element which is made of Fe₃Al. The characteristics of this advanced material was tested by analyzing properties of synthesis gas and fly ash, collection efficiency, differential pressure flow curve, filter cake porosity. The results show that, the filter element can stabilize the differential pressure at 20 kPa while the processing capacity is $3 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$. The Fe₃Al filter element has good resistance from H₂S corrosion. Even if its surface is slightly corroded, the thickness of corrosion products (FeS) is 0.5 μm, so it can stably run in the gasification devices.

Key words: fly ash; filter; coal gasification; Fe₃Al; filter element; application

1 煤气化装置高温高压飞灰过滤器

随着煤气化联合循环发电 (IGCC)、煤制油 (CTL)、煤经甲醇制烯烃 (MTP&MTO) 等煤化工技

术的发展, 煤气化技术, 尤其是高压、大容量气流床气化技术在国际上已经进入商业化阶段^[1]。其中采用干法排灰的包括 Shell 干粉加压气化技术、美国 KBRTRIGTM 煤气化技术、U-gas 气化技术、西安热

收稿日期: 2012-11-28 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863) 资助项目(2009AA032603)

作者简介: 王浩(1977—)男, 江苏扬州人, 高级工程师, 主要研究方向为烧结金属材料制备与应用研究。

引用格式: 王浩, 杨军军, 刘冠颖, 等. Fe₃Al 滤芯在煤气化装置飞灰过滤器中的应用[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 78-82.

工研究院两段干煤粉气流床气化技术^[2]。目前采用干法排灰技术的国内煤气化在建或已投产项目已达到 25 套。而干法除尘(DSR)是干煤粉加压气化工序的重要环节,处理后的煤气尘含量小于 1 mg/m^3 ,然后送后续工序^[3],以保护下游的机电设备。

飞灰过滤器的主要作用是拦截去除冷却器处理后的合成气中的大多数飞灰^[4],飞灰留在过滤元件表面形成滤饼层,通过脉冲反吹阀对滤芯进行定时反吹清灰。合成气中含有 CO_2 , H_2S , NH_3 , Cl 等腐蚀性气体组分^[5],陶瓷滤芯以其优良的耐高温耐腐蚀性能目前被所有煤气化装置用户选用。代表生产厂家有德国 Schumacher GmbH 公司^[6]。飞灰过滤器使用过程中由于过滤介质温度和反吹气体温度不同,容易导致过滤管外壁和内壁形成温度梯度,随着滤芯外壁拦截的飞灰厚度增加,温度梯度越明显。陶瓷材料抗热振性差、韧性差,极易断裂^[7],飞灰过滤器中只要有一支滤芯断裂,飞灰从中逸出,并被反吹到滤芯管内侧(洁净侧),将造成整套滤芯组压降升高,滤芯失效。从已运行的众多气化装置使用情况看,滤芯损坏是导致飞灰过滤器乃至整套气化装置停车故障的主要因素。

2 Fe_3Al 金属间化合物滤材

Fe_3Al 是 Fe 和 Al 元素在 Al 含量 24%~32% 范围内形成的金属间化合物材料^[8]。20 世纪 30 年代,有研究者发现 Fe_3Al 具有优异的抗高温氧化腐蚀性能。与其它合金相比, Fe_3Al 金属间化合物在硫蒸汽或 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 混合气氛下的抗腐蚀能力十分优秀。这主要是由三方面原因决定的:① Al_2S_3 的热力学稳定性高;②与 Fe 和 Cr 相比,Al 具有低得多的硫化速率^[9]。这些性质使高温下在硫蚀环境中发生 Al 的选择性硫化,在相对较低的速率下,形成阻碍进一步被腐蚀的硫化膜。图 1 为 Fe_3Al 与其它合金材料在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.5\% \text{ H}_2\text{S} + 10\% \text{ CO}_2 + 88.5\% \text{ N}_2$ 气氛中的腐蚀动力学曲线。由图 1 可以看出, Fe_3Al 的抗高温硫化腐蚀性能远远优于其它合金材料^[10]。

国外最早进行了洁净煤技术用烧结金属过滤材料的研究与开发。美国 PALL, MOTT 等公司对 Fe_3Al , Hastelloy 合金等粉末及纤维材料进行了研究^[11]。美国南方电力公司对多种飞灰过滤器材料进行了工业应用考核,发现 Fe_3Al 合金表现最为优

异,单次运行时间最长,在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下运行时间达到 2780 h,在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下达到 5780 h^[12]。

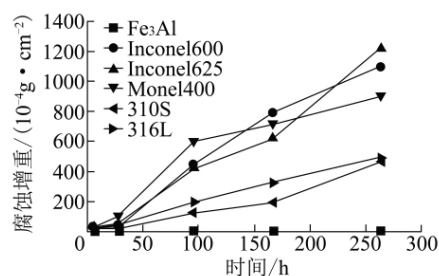


图 1 不同合金的腐蚀动力学曲线

安泰科技股份有限公司是国内较早研究开发高温煤气用金属滤材的单位之一,研制的 Fe_3Al 滤材采用粉末冶金方法及喷涂复合技术制备而成,其特点是基体为大孔径骨架结构,外表面均匀涂覆一层细小的粉末,从而形成非对称复合结构材料。图 2 为 Fe_3Al 复合层与基体的断面形貌。图 3 为 Fe_3Al 表面复合层形貌。与均质结构相比,在过滤精度一定的情况下,该种结构的滤芯具有更强的流通能力^[13]。

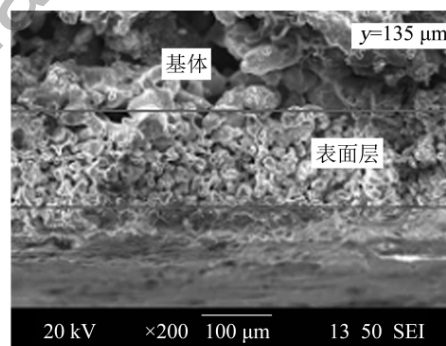


图 2 Fe_3Al 复合层与基体的断面形貌

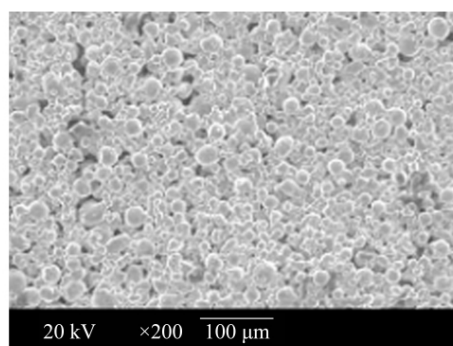


图 3 Fe_3Al 表面复合层形貌

3 Fe_3Al 滤材在飞灰过滤器中的应用及分析

2010 年起,安泰科技股份有限公司生产的

Fe₃Al 滤芯在中国神华鄂尔多斯煤制油分公司进行工业化应用^[14]。图 4 为刚安装时的金属滤芯,图 5 为运行 11 个月后的金属滤芯。该装置设计为并列 2 套,单套处理原煤能力为 2000 t/d,设计产氢为



图 4 刚安装时的金属滤芯

13.5 万 m³/h。高温高压飞灰过滤器共有 15 组滤芯,每组 48 根。到目前为止,滤芯运行时间超过 12000 h。表 1 为煤气化装置飞灰过滤器的基本运行数据。



图 5 运行 11 个月后的金属滤芯

表 1 煤气化装置飞灰过滤器基本运行数据

运行时期	合成气体积流量/(m ³ ·h ⁻¹)		压力/Pa	温度/℃	飞灰流量/(kg·h ⁻¹)	飞灰质量浓度/(g·m ⁻³)(实际)
	标准状态	实际				
运行初期	3.1 × 10 ⁵	17613	3.4 × 10 ⁶	270	2500	142.0
负荷高峰	3.8 × 10 ⁵	21590	3.6 × 10 ⁶	290	3000	139.0
运行末期	2.8 × 10 ⁵	15909	3.4 × 10 ⁶	270	2500	157.1

3.1 合成气及飞灰特性

表 2 为合成气组成。合成气及灰分特性参数如下:合成气气相密度为 17.1 kg/m³,合成气黏度为 2.98 × 10⁻⁵ Pa·s,飞灰密度为 2200 kg/m³,飞灰堆密度为 760 kg/m³,飞灰中 C 含量为 42.58%。

表 2 合成气组成 %

组分	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂ + Ar	H ₂ S
含量	20.93	16.19	60.68	1.97	0.01	0.18	0.04

Fe₃Al 滤芯使用一段时间后,外表面的飞灰(滤饼)厚度约为 2 mm。采用扫描电镜对飞灰进行观察。图 6 为滤芯表面飞灰的微观形貌。

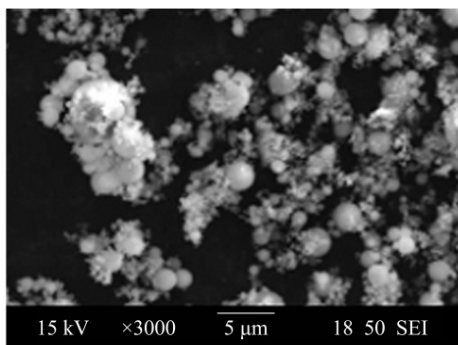


图 6 滤芯表面飞灰的微观形貌
由图 6 可知,飞灰的形貌为近球状或不规则状,

且容易发生团聚。采用麦尔文激光粒度分析仪对飞灰粒度进行分析。图 7 为滤芯表面飞灰的粒度分布。由图 7 可知,飞灰的平均粒径 $d(0.5)$ 为 3.192 mm(即占飞灰总体积 50% 的粒子其粒度低于 3.192 μm)。这说明滤芯具有很高的过滤精度。

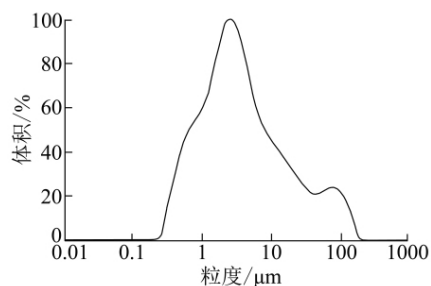


图 7 滤芯表面飞灰的粒度分布

3.2 过滤效率

Fe₃Al 滤芯的过滤效率大致可以通过对滤后合成气水洗后的固含量进行分析确定。图 8 为合成气水洗后的固体颗粒物含量。经过分析发现,水中固含量稳定在 10 × 10⁻⁵ ~ 2 × 10⁻⁵,说明过滤器具有很高的过滤效率。

3.3 流量-压差曲线

吸附剂层(滤饼层)的厚度与过滤器的压差直接相关。滤芯刚使用时,因其本身不规则的孔隙对

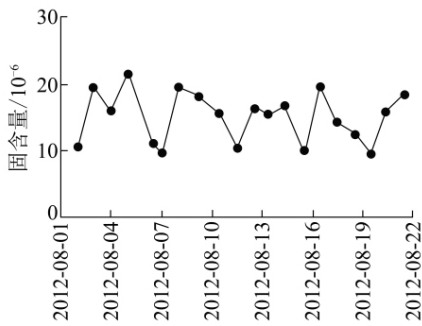


图8 合成气水洗后的固体颗粒物含量

流体的阻力而形成初始压差(ΔP_i)，在一定的工况条件使用时 ΔP_i 是一个定值。 ΔP_i 的计算公式为

$$\Delta P_i = \frac{VS}{A} \left[\frac{\eta}{\alpha} + \frac{\rho V}{\beta A} \right]$$

式中, V 为气体流量, m^3/s ; S 为多孔材料厚度, m ; η 为气体动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; A 为滤芯的有效过滤面积, m^2 ; ρ 为流体密度, kg/m^3 ; α 为滤芯渗透系数, m^2 ; β 为气体惯性系数 m 。

以飞灰过滤过滤器为例,其工况条件为气体流量 $4.8925 \text{ m}^3/\text{s}$,气体密度 $17.1 \text{ kg}/\text{m}^3$,气体动力黏度 $2.98 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,惯性系数 $1.2 \times 10^{-7} \text{ m}$,滤芯厚度 0.005 m ,滤芯的总有效过滤面积约为 190 m^2 ,渗透系数 $2.20 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 。根据公式,可以计算出滤芯的初始压差 ΔP_i 为 0.443 kPa 。

图9为 Fe_3Al 滤材使用过程的实际流量-压差曲线。

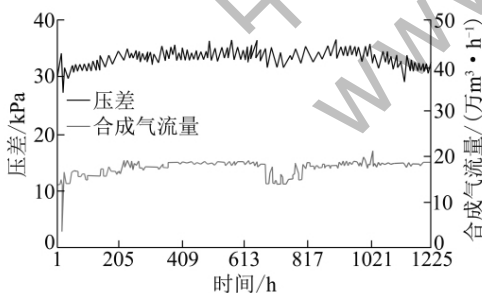


图9 流量-压差运行曲线

由图9可以看出,初始压差 $3 \sim 4 \text{ kPa}$,这比计算的初始压差明显高一些。这是因为管线中还有一些飞灰,在刚开车时气体中已经携带飞灰而导致初始压差增高,而计算的初始压差是以洁净气体计算的。随着过滤的进行,飞灰逐渐增多,飞灰颗粒在滤芯表面积累,孔隙通道被堵塞,颗粒在滤芯表面沉积、架桥而形成滤饼层,由滤饼的形成而带来的压差要远大于滤芯本身对流体的阻力。因此滤芯的压差逐渐增大,当其增大到一定程度时,需对

滤芯进行反吹,此时的压差为反吹压差(ΔP_b)。而滤芯在反吹后压差降低并逐步达到稳定过滤状态,此时的压差称为平衡压差(ΔP_e)。滤芯在反吹时,进入滤芯内部孔隙与吸附在滤芯表面的微细颗粒难以反吹干净而形成永久滤饼。永久滤饼降低过滤介质的渗透性,它所带来的压差称为残余压差(ΔP_s)。平衡压差与残余压差的关系为

$$\Delta P_e = \Delta P_s + \Delta P_i$$

从图9中还可以发现,运行前2周随着进料量增大,压差随着运行时间延长逐步升高,后稳定在 20 kPa 左右,这与上述理论分析的过程基本一致,因此可以推断,过滤器的平衡压差应该在 20 kPa 左右。同时从图9中可以看出,装置停车一个月后重新开车,在负荷相同的情况下,过滤器的压差基本保持不变。说明停车过程中,温度降低及人孔打开而使滤芯暴露在常温潮湿大气环境中,对滤芯的使用性能并未带来明显影响。装置重新开车后,过滤器压差仍然长时间稳定在 20 kPa 左右。如果过滤器经过一个周期的使用后,滤芯反吹后的永久滤饼层厚度也将逐渐增加,残余压差 ΔP_s 增大,平衡压差 ΔP_e 也不断增大。当平衡压差超过设定的滤芯压差故障值时,需对滤芯进行离线清洗或更换新滤芯。

3.4 滤饼孔隙率分析

根据Schmidt理论^[15],含尘合成气过滤时,滤饼为多层复合形成,后形成的滤饼层会对前面形成的滤芯层形成压力,将其压实,随着过滤的进行,滤饼层厚度不断增加,直到一定厚度的滤饼层达到不可压缩的状态,过滤器压降也随之稳定。在飞灰过滤器中,该周期为2周。由于过滤的过程实质为流体的缓变流过程。根据伯努利方程:

$$\frac{P_1}{\gamma} + \frac{V_1^2}{2g} = \frac{P_2}{\gamma} +$$

$\frac{V_2^2}{2g}$,应用一元流动的连续性方程: $V_1 A_1 = V_2 A_2$,其

中 P_1 为经过滤芯前的气体压力, N ; P_2 为经过滤芯后的气体压力, N ; V_1 为经过滤芯前的流速, m/s ; V_2 为经过滤芯后的流速, m/s ; γ 为合成气相密度, N/m^3 ; A_1 为滤芯的表面积, m^2 ; A_2 为滤饼的流通面积, m^2 。经过计算, $A_2/A_1 = 0.05$,即滤饼的流通面积占整个滤芯表面的 5% 。滤饼的形成过程非常复杂,过滤压降与滤材的孔径、粉尘颗粒粒径、过滤面速、气体黏度、含尘浓度等均有密切关系,要对其有清楚的认识还需要做进一步的研究和分析。

3.5 滤材表面微观形貌与微区成分分析

使用扫描电镜观察使用 4 个月与 11 个月后的滤材外表面微观形貌,结果如图 10 所示。

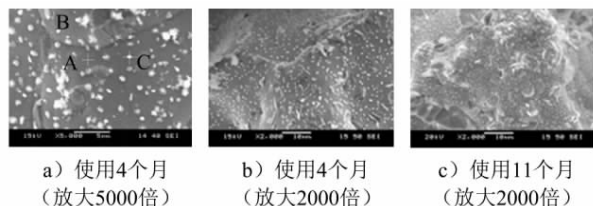


图 10 滤材外表面微观形貌

对图 10 中的 A、B、C 3 点进行微区成分分析,如表 3 所示。

表 3 使用 4 个月与 11 个月后的滤材外表面的微区成分分析

使用时间	元素	质量比/%	原子比/%
使用 4 个月后 (放大 5000 倍)	氧 OK	16.87	31.20
	铝 AlK	43.44	47.65
	铬 CrK	02.76	01.57
	铁 FeK	36.94	19.58
使用 4 个月后 (放大 2000 倍)	氧 OK	04.60	11.81
	铝 AlK	12.98	19.75
	硅 SiK	00.30	00.44
	硫 SK	13.57	17.38
	铬 CrK	04.25	03.36
	铁 FeK	64.29	47.26
使用 11 个月后 (放大 2000 倍)	氧 OK	21.10	40.80
	铝 AlK	10.93	12.53
	硅 SiK	07.79	08.58
	硫 SK	11.19	10.80
	铬 CrK	03.54	02.10
	铁 FeK	45.46	25.19

由表 3 可以看出,在使用过的金属滤芯表面,直径约为 $0.5 \mu\text{m}$ 的白色小颗粒为表面腐蚀物 FeS ,表面硫化腐蚀物呈点状均匀分布于滤芯表面,具有针状结晶组织的团絮物为铁的氧化产物,大多分布于内外表面和近内外表面处。硫化腐蚀产物的量受与表面的距离影响很小;而内外表面的大颗粒物质多为飞灰和铁的氧化物。对比使用 4 个月和使用 11 个月的滤芯表面形貌(图 10b)、图 10c),可以得出硫化腐蚀颗粒物的尺寸随着使用时间增加未明显增大,虽然数量增多,但是其尺寸远小于孔隙尺寸,所以不影响滤芯渗透性。

4 结 语

煤气化技术推广是中国能源环保领域内的重

大战略举措。国内外煤气化装置合成气除尘目前主要采用陶瓷过滤器,在使用过程中容易出现由于断裂导致整套装置停车。安泰科技股份有限公司研制开发了 Fe_3Al 合金滤材,并成功完成在神华煤制油气化装置中的工业化应用,通过为期 1 a 多的性能考核,装置运行平稳,结果表明 Fe_3Al 合金滤材是一种很有应用前景的合成气除尘用过滤材料,是未来高温飞灰过滤材料的重要发展方向。

参考文献:

- [1] 武利军,周静,刘路,等.煤气化技术进展[J].洁净煤技术,2002,8(1):31-34.
- [2] 陈家仁.加压气流床煤气化工艺的发展现状及存在问题[J].煤化工,2006(6):1-7.
- [3] 于光元,李亚东.煤气化工艺技术分析[J].洁净煤技术,2005,9(4):39-43.
- [4] 张增斌,孙卫红,黄晓伟,等.HGSF 粗煤气净化成套装置的应用[J].煤气与热力,2008,28(4):28-31.
- [5] 韩天峻.壳牌煤气化技术的应用[A].2005 年中国碳一化工与洁净煤技术应用(石河子)国际研讨会[C].石河子,2005:38-51.
- [6] 陶继业,夏军仓,任永强,等.内置预分离复合式飞灰过滤器的开发与应用[J].环境工程,2011,29(2):65-68.
- [7] 汪强兵,汤慧萍,奚正平,等.煤气化技术用金属多孔材料研究进展[J].稀有金属材料与工程,2006,35(2):448-451.
- [8] 高峰,郭志猛,林涛,等.自蔓延熔铸法制备铁铝金属间化合物[J].铸造技术,2008,12(5):373-375.
- [9] 杨峥. Fe_3Al 塑性加工基础研究及细丝制备工艺探索[D].北京:钢铁研究总院,2001.
- [10] 邢毅,麻洪秋,况春江,等. Fe_3Al 金属间化合物多孔材料的研究[J].粉末冶金技术,2005,23(4):263-266.
- [11] 王建永,汤慧萍,谈萍,等.煤气化合成气除尘用过滤器研究进展[J].材料导报,2007,21(12):92-94.
- [12] Xiaofeng Guan, Ben Gardnera, Ruth Ann Martin, et al. Demonstration of hot gas filtration in advanced coal gasification system[J]. Powder Technology, 2008, 25(180):122-128.
- [13] 况春江,方玉诚.高温气体介质过滤除尘技术和材料的发展[J].新材料产业,2002,17(5):25-28.
- [14] 王浩,杨军军,王凡,等.煤气化装置飞灰过滤器用滤芯研究进展及应用[J].石油化工设备,2012,22(3):34-39.
- [15] 章熙民,任泽霖,梅飞鸣,等.传热学[M].北京:中国建筑工业出版社,2007.