

大尺度褐煤煤焦气化特性研究

靳志伟¹, 唐镜杰¹, 张尚军², 王振宙¹, 杨海晶¹, 张康¹

(1. 山西省国新能源发展集团有限公司, 山西 太原 030006;
2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:煤层气化是将地下煤层进行有控制的燃烧来获取清洁燃气的技术。本文针对煤层气化过程的特点,利用自行设计的气化实验平台,研究气化剂流量、温度、原煤粒径对大尺度煤焦-水蒸气气化反应碳转化率和反应速率的影响。结果表明:在一定范围内,随水蒸气流量的增加,同一反应时间内煤焦碳转化率增加,气化反应速率也增大。原煤粒径对其气化反应性的影响显著,但无明显变化规律。随着气化温度的升高,煤焦固定碳达到相同碳转化率所需时间逐渐缩短。反应速率常数 k 随温度升高逐渐变大,反应级数随温度升高降低。实验结果为煤层气化现场实验工艺条件的优化提供了理论参考。

关键词:煤层气化;大尺度褐煤;煤焦;气化特性

中图分类号:TD849;TQ546.2

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2013)04-0059-05

Gasification characteristics of large size lignite-char

JIN Zhiwei¹, TANG Jingjie¹, ZHANG Shangjun², WANG Zhenzhou¹, YANG Haijing¹, ZHANG Kang¹

(1. Shanxi Provincial Guoxin Energy Development Group Co., Ltd., Taiyuan 030006, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Underground coal gasification (UCG) technology can achieve clean gas through controlling the combustion of coal seam underground. Based on the characteristics of coal seam gasification, char-steam reactions at elevated temperature are investigated kinetically using self-designed UCG-simulated gasifier. The effects of temperature, flow rate of steam and particle size of coal on gasification reaction are researched with relevant kinetic parameters. The results show that in a certain range, with the increase of steam flow rate, the carbon conversion rate and gasification rate increase. The particle size of coal has a significant effect on gasification process, while no obvious change law is observed. The higher the gasification temperature, the shorter the time needed to reach the same carbon conversion rate. The constant of reaction rate k gradually increases with the rise of temperature, but reaction order shows the contrary trend. The results supply a theoretical reference to the optimization of process conditions in UCG.

Key words: underground coal gasification; large size lignite; coke; gasification characteristic

煤层气化是将地下煤层进行控制燃烧获取清洁燃气的技术^[1-2],是开采利用劣质煤、深部煤层、高硫煤层及“三下压煤”的重要方向^[3],也是中国传统采煤方法的重要补充。与地面移动床气化的不同在于气化床层不发生移动,而通过火焰工作面移动来实现气化^[4-6]。煤层受热破碎成不同尺度的煤块,经热解、氧化、还原后转化为可燃性气体。

目前,国内外学者主要借助于热分析天平研究

粉煤气化特性^[7],但热重实验所用煤样粒径均在0.2 mm以下。与气流床或流化床等工艺不同,煤层气化与固定床工艺类似,可看成是整体煤层与气化剂接触反应,这使得热解及气化反应过程中的传质传热、气体释放、挥发分析出等与粉煤气化呈现不同的变化规律,这些差异将直接影响热解形成煤焦的微观结构及煤气组分,从而影响煤焦的气化特性^[8-9]。

收稿日期:2013-04-16 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(2011AA050105)

作者简介:靳志伟(1985—),男,山西神池人,主要从事煤制天然气项目中煤炭气化方面的研究。E-mail: jinzhiwei423179@163.com。

引用格式:靳志伟,唐镜杰,张尚军,等.大尺度褐煤煤焦气化特性研究[J].洁净煤技术,2013,19(4):59-63,76.

本文选用乌兰察布褐煤,利用自行设计的可控立式管式实验平台模拟煤层气化,研究了大尺度褐煤在不同温度、不同气化剂流量、不同原煤粒径下的气化特性,以期为煤炭地下气化现场实验提供理论参数。

1 实验

1.1 煤样

实验用煤选自内蒙古乌兰察布地质钻探取芯样品,实验用煤样粒径分别为10~20、20~30、30~40、40~50、50~60、60~80、80~90 mm。实验煤样煤质分析见表1。其中灰熔融性中的DT、ST、FT分别为1100、1200、1240℃。

表1 乌兰察布褐煤煤质分析

项目分析	数据	
工业分析	$M_1 / \%$	—
	$M_{ad} / \%$	7.70
	$A_{ar} / \%$	29.38
	$V_{ar} / \%$	30.62
	$FC_{ar} / \%$	32.30
元素分析	$\omega(C_{ar}) / \%$	45.12
	$\omega(H_{ar}) / \%$	4.03
	$\omega(O_{ar}) / \%$	9.78
	$\omega(N_{ar}) / \%$	0.63
	$\omega(S_{ar}) / \%$	3.36
发热量	$Q_{net,ar} / (MJ \cdot kg^{-1})$	16.650
	$Q_{gr,ar} / (MJ \cdot kg^{-1})$	17.751

1.2 实验装置

大尺度煤气化实验在自行设计的立式管式炉中进行。图1为热解气化实验系统。

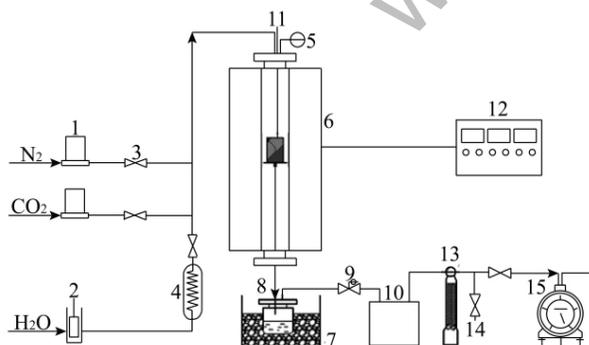


图1 热解气化实验系统

- 1—质量流量计;2—水泵;3—单向阀;4—水蒸气发生器;
5—压力传感器;6—气化炉炉膛;7—冰水浴;8—焦油冷却器;
9—背压阀;10—净化装置;11—热电偶;12—仪表控制器;
13—干燥器;14—煤气取样口;15—湿式气体流量计

实验系统由进气系统、气化炉体、净化系统、控

制系统构成。其中进气系统由水泵、水蒸气发生器和气体钢瓶组成;气化炉炉管由刚玉管和无缝钢管组成,采用三段式控温装置给炉管加热;净化系统由煤气冷却器和脱硫器组成。可用于进行不同气氛、不同压力、不同气化温度下大尺度块煤的气化反应。使用岛津仪器公司生产的GC-2014C气相色谱仪进行煤气成分及含量分析。

1.3 实验方法

本次研究的影响因素包括气化温度(900~1100℃)、水蒸气流量(2.4~12 g/min)、水蒸气物质的量分数(20%~95%)、原煤粒径(10~100 mm)。以碳转化率和气化反应速率作为气化特性的评价指标。将400 g左右的煤样放入气化炉中,用合适的支撑装置将煤样维持在炉体的中间部位(恒温段)。通入N₂置换15 min左右,以5℃/min的升温速率进行慢速热解,到达设定终温后,恒温4 h,此时煤中挥发分基本析出完毕,接着通入气化剂。当有效煤气组分(CO+H₂)含量小于1%时,气化实验结束。本次所用气化剂为水蒸气,水流量采用Series I精密柱塞泵控制,将水鼓入水蒸气发生装置(水蒸气温度设定为300℃)与N₂混合进入气化炉进行气化反应,N₂的流量由精密质量流量计控制。产生的热煤气经过盘管冰浴冷却及吸收瓶水冷降温,由品川湿式气体流量计计量气体流量。每隔15 min采集一次气体样品,利用气相色谱检测气体成分。

由于实验条件的限制,通过对不同时间段煤气组分的测定,利用CO、H₂、CH₄、CO₂的含量计算大尺度煤气化过程的碳转化率,公式如下:

$$\alpha_c = \frac{\sum_{i=0}^t (y_{CO} + y_{CH_4} + y_{CO_2}) \Delta V_n}{W_0 FC_{ad}} \times \frac{12}{22.4} \times \frac{273}{273 + t_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 α_c 为固定碳转化率,%; y_{CO} 、 y_{CH_4} 、 y_{CO_2} 分别为CO、CH₄、CO₂的平均体积分数,%;通过气相色谱检测得到; FC_{ad} 为煤焦固定碳含量,%;通过煤焦的工业分析得到; V_n 为气化炉出口气体体积,L; W_0 为煤焦质量,g; t_0 为实验室温度,℃。

2 结果与讨论

2.1 气化剂流量的影响

在900℃下,将同一热解条件下的煤焦以不同气化剂流量进行气化,对煤气组分进行分析。从固

定碳转化率与时间的变化曲线可以看出气化剂不同配比对煤焦固定碳转化率的影响。

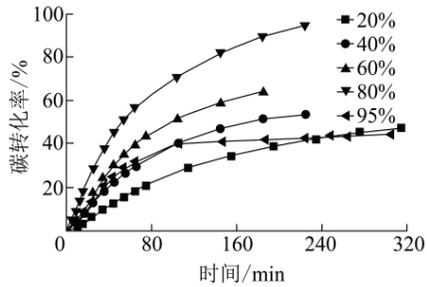


图2 不同水蒸气物质的量分数下煤焦-水蒸气气化的碳转化率

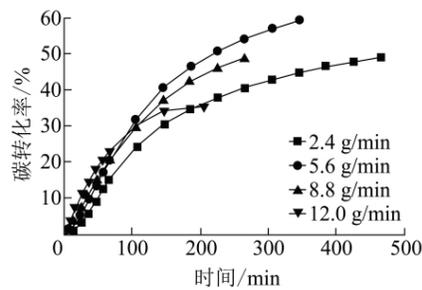


图3 80%水蒸气物质的量分数下不同流量煤焦-水蒸气气化的转化率

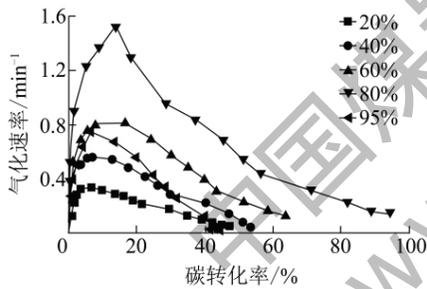


图4 不同水蒸气物质的量分数下煤焦-水蒸气气化转化率和气化速率

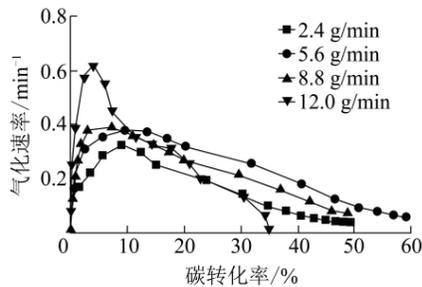


图5 80%水蒸气配比不同流量煤焦-水蒸气气化转化率和气化速率

由图2可以看出,在总进气量一定的情况下,随着水蒸气物质的量分数的增加,同一时刻煤焦-水蒸气气化的转化率逐渐增加,当水蒸气含量为80%时,碳转化率达到最高。当水蒸气含量继续增加到

95%时,碳转化率没有增加反而有所降低,且反应后期比水蒸气含量为20%的反应效果还差。当碳转化率达到50%时,水蒸气含量为80%需用时55 min,而水蒸气含量为20%的则需用时325 min,表明水蒸气含量的增加可以极大地提高煤焦的碳转化率。图3中考虑的是水蒸气含量确定为80%时改变进气总量对煤焦反应性的影响,进气总量的变化对煤焦转化率的影响在气化前期不明显,反应100 min后明显发现,在气化后期,水蒸气进气量为5.6 g/min时气化效果最好。因此在相同反应时间内,煤焦固定碳转化率并不是随着气化剂流量的增加而一直增加,在一个合理范围内随着气化剂流量的增加,煤焦碳转化率也会提高,说明气化剂流量越大,煤焦气化气体的外扩散现象越容易消除。

图4和图5反映的是煤焦-水蒸气气化的碳转化率与气化速率的关系。从图4可以看出,总流量及水蒸气物质的量分数的变化对煤焦的气化反应速率有明显影响。当碳转化率为10%左右时,气化速率达到最大值。随着水蒸气物质的量分数的增加,最大气化速率呈增加趋势,且由60%升至80%时,最大气化速率变化幅度最大。随着气化剂流量的增大,煤焦在同一转化率下的气化反应速率也增大,且气化反应速率均存在一个极大值。每一个煤焦的气化反应都会有一个最大的气化反应速率,随气化剂流量的增加,反应速率峰值越来越高。气化剂——水蒸气流量的增加,使气化剂的浓度增大,这样会有更多的气态水分子扩散并吸附到煤焦颗粒表面,增加了气化剂分子与煤焦表面活性位的接触数量,这样在同一时间内气化反应的速率就会增加,当气化剂流量继续增加时,过多的气化剂会阻碍反应生成物从煤焦表面脱附,造成煤焦气化反应性下降^[10]。再者,由于反应是吸热反应,在有大量水蒸气存在的情况下,会造成气化炉内局部温度下降,这也是造成转化率降低的原因。

2.2 原煤粒径的影响

由于传质和传热的作用,使得原煤粒径对水蒸气与碳原子的接触及煤焦内部挥发分的析出有明显影响。图6是水蒸气流量为5.6 g/min,气化温度900℃,不同原煤粒径下煤焦-水蒸气气化的碳转化率。

从图6,图7可以看出,不同粒径的乌兰察布褐煤在进行煤焦气化时,粒径对煤焦气化有很大的影响,但没有出现明显的变化规律。在气化反应的任

意时刻,原煤粒径为 20~30 mm 制得的样品碳转化率最高,且在 200 min 左右时,达到 90%。较大粒径(30~40 mm 及 80~90 mm)的煤焦气化反应的转化率明显下降,反应时间超过 300 min,转化率依然低于 50%。从图 7 可以看出,碳转化率为 10% 左右时,气化速率达到最大值。当原煤粒径为 30~40 mm 时,最大气化速率仅为 0.15 min⁻¹,降低原煤粒径至 20~30 mm,气化速率显著提高,最大气化速率升至 1.5 min⁻¹,即提高了 10 倍,但进一步减小粒径,气化速率反而降低。因此原煤粒径为 20~30 mm 时气化效果最好。

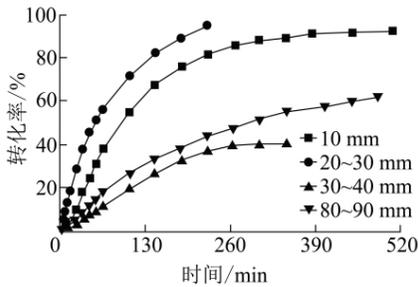


图 6 不同原煤粒径下煤焦-水蒸气气化的碳转化率

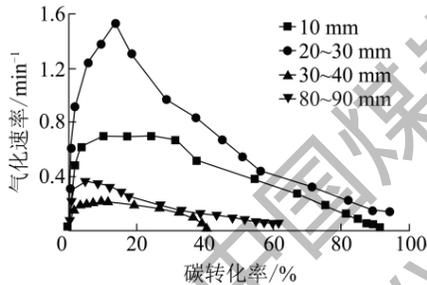


图 7 不同原煤粒径下煤焦-水蒸气气化的转化率和气化速率

2.3 温度的影响

在常压下条件下,考察了不同气化温度范围(900~1100 ℃)下煤焦-水蒸气反应性的变化规律。通过对不同时间段的煤气组分数据,得出不同温度下煤焦固定碳转化率随时间变化曲线和反应速率随碳转化率变化曲线。

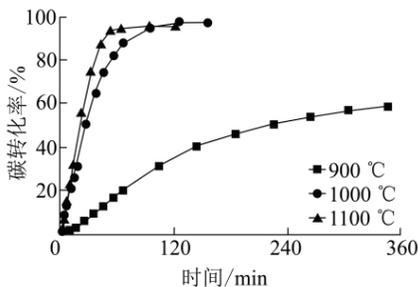


图 8 不同气化温度下煤焦-水蒸气气化的碳转化率

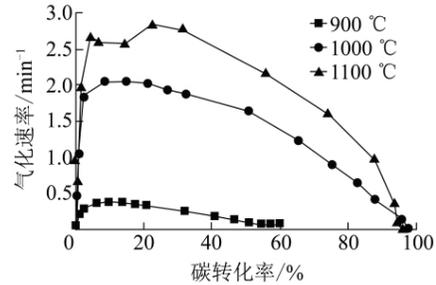


图 9 不同温度下煤焦-水蒸气气化的碳转化率和气化速率

图 8 是煤焦-水蒸气气化的碳转化率与时间的关系曲线。从图中可以明显看到,随气化温度的升高,煤焦固定碳转化率达到最高所需要的时间逐渐缩短^[11],这主要是因为:一方面煤焦中活性较大的碳结构在更高温度下其活性会更高;另一方面,煤焦中原本活性较低的碳结构在更高温度下获得了能量,使得活性较差的碳结构被高温激活,增加了煤焦中活性位的数量,从而使煤焦的反应性增强。温度的增加使煤焦碳转化率增加趋势逐渐缓和。由图 9 可以看出,温度越高,煤焦在同一反应时间的碳转化速率越高,这样完成反应所需的时间就缩短。气化实验结束后发现,气化灰出现熔融现象,说明在高温气化过程中煤灰具有黏附性,导致煤焦表面部分小孔被堵塞,煤焦表面积减少,造成在更高温度下气化,同一时间内碳转化率增加趋于缓和。

2.4 大尺度煤煤焦与水蒸气气化动力学

2.4.1 煤焦气化动力学参数 k

煤焦气化动力学模型一直是煤化学研究的课题。由于煤气化反应的复杂性和不均一性,以及不同气化条件下都有着不同的动力学参数。即使是同一煤种,在相同的气化条件下,不同气化模型所得到的动力学参数也不相同。向银花等^[12]认为煤焦气化不能片面地认为是缩合反应模型、均相反应模型或两者混合,从煤焦自身复杂性考虑,以及气化时煤焦内部结构的变化性,故本文选用混合反应模型,其表达式

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (2)$$

$$\text{两边取对数得: } \ln \frac{dx}{dt} = \ln k + n \ln(1-x) \quad (3)$$

当气化条件不变时 k 仅与温度有关,结合阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式

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

式中 E_a 为活化能 J/mol; k_0 为频率因子; R 为气体常数, 对式 (3) 两边取负对数得

$$-\ln k = \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} - \ln k_0 \quad (5)$$

在一定温度下 k 做定值, 通过对 $\ln \frac{dx}{dt}$ 和 $\ln(1-x)$ 作图, 得到直线截距为 $\ln k$, 斜率为反应级数 n 。结合公式 (5) 对 $-\ln k$ 和 $\frac{1}{T}$ 作图得出 k_0 和 E_a 。煤焦气化反应动力学参数见表 2。

表 2 煤焦气化反应动力学参数

气化剂	温度 / K	k / min^{-1}	n	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln k_0$	R
水蒸气	1173	0.5532	2.4437			
	1273	2.6143	0.8754	119.722	11.5373	0.99049
	1373	3.2046	0.6877			

从表 2 可以看出大尺度煤焦-水蒸气气化的

表 3 大尺度煤焦-水蒸气气化反应性指数 R

项目	数值				
蒸汽比例 / %	20	40	60	80	95
R	0.005811	0.011507	0.01994	0.037383	—
流量 / ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	2.4	5.6	8.8	12.0	—
R	0.004127	0.009208	0.007212	—	—
粒径 / mm	10	20~30	30~40	80~90	—
R	0.020704	0.004348	0.006798	0.036496	—
温度 / °C	900	1000	1100	—	—
R	0.008921	0.070522	0.093897	—	—

从表 3 可以看出, 升高温度, 大尺度煤焦反应性增加。原煤粒径的增加对大尺度煤焦反应性的影响没有明显规律, 原煤粒径为 20~30 mm 时, 反应性最好; 在同一温度下气化, 发现随气化剂含量的增加, 煤焦反应性在一定范围内也增加。这与大尺度煤焦固定碳转化率与时间的关系图所体现的煤焦活性相对应。

3 结 论

1) 在一定范围内随着气化剂分率的增加, 煤焦固定碳转化率也会提高, 说明气化剂流量越大, 煤焦气化气体的外扩散现象就越容易消除。

2) 随气化剂流量的增加, 煤焦在同一转化率下

速率常数 k 随温度升高逐渐变大, 而反应级数却降低。反应级数介于 0.6877~2.4437, 反应级数变化波动较大, 活化能为 119.722 kJ/mol。

2.4.2 反应性指数 R

有学者^[13]提出, 可以用反应性指数 R 来表示煤焦的反应性, 并定义

$$R = \frac{2}{\tau_{0.5}} \quad (6)$$

式中 $\tau_{0.5}$ 为煤焦中固定碳气化为 50% 时所用时间, min。

由式 (6) 可知, 煤焦的反应性指数 R 越大, 说明煤焦中固定碳的转化率达到 50% 时所用时间越短, 煤焦的气化活性越好。

表 3 为利用公式 (6) 求得的大尺度煤在不同粒径、不同气化剂流量、不同温度下的反应性指数 R , 其中蒸汽比例为总物质的量不变的情况下, 蒸汽与 N_2 的物质的量分数之比。

的气化反应速率也增大, 气化反应速率均存在一个峰值。气化剂流量越大, 峰值越大。

3) 大尺度原煤粒径对其气化反应性的影响无明显规律, 原煤粒径为 20~30 mm 时, 气化效果最好, 原煤粒径为 30~40 mm 时, 气化效果最差。

4) 随气化温度的升高, 煤焦固定碳转化率达到最高所需的时间逐渐缩短, 温度超过 1000 °C 后, 温度的增加对煤焦固定碳转化率增加的促进作用逐渐缓和。

5) 气化的速率常数 k 随温度升高逐渐变大, 而反应级数却降低。反应级数变化波动比较大, 活化能为 119.722 kJ/mol。

(下转第 76 页)

由表 5 和图 4 可以看出,配煤灰熔融性的理论值和实测值差异较大,通过数理分析, $R^2 = 0.645$ $R=0.8031 < 0.8340$,置信度小于 99%,可以认为配煤的灰熔融性不具有线性可加性。从上述数据可以看出,配煤的灰熔融性实测值普遍比理论值低,这是因为在高温下配煤燃烧后煤灰中各矿物之间相互反应,形成低温共熔物,使得灰熔融性降低^[18]。

2 结 语

配煤技术是能较好满足电厂需求的一种洁净煤技术,它能保障电厂锅炉安全、稳定、经济运行。配煤的挥发分、硫分、发热量等指标存在线性相关性,可直接利用线性可加性判断配煤的煤质指标,且煤种相近的煤混配后线性关系更为明显,应尽量采用煤质相近的煤种混配以更好地满足生产需要。配煤的灰熔融性不具备线性可加性,可以根据煤灰共融原理研究开发配煤灰熔融性的非线性公式。可以根据锅炉煤质指标的相关约束函数和电厂的经济需求建立配煤专家系统,实现配煤的效益最大化。

参考文献:

- [1] 禹立坚,黄镇宇.配煤燃烧过程中煤灰熔融性研究[J].燃料化学学报,2009,37(2):29-32.
- [2] 邢诚.动力配煤在火力发电厂中的应用[D].北京:华北电力大学,2006.

(上接第 63 页)

参考文献:

- [1] 杨兰和.煤炭地下气化“三带”特征及影响变量的研究[J].南京理工大学学报,2001,25(5):534-537.
- [2] 刘大久.关于煤炭地下气化技术应用的探讨[J].洁净煤技术,2002,8(4):53-55.
- [3] 柴华彬,邵友峰,郭文兵.村庄下倾斜煤层条带开采方法研究[J].中国安全科学学报,2008,18(10):172-176.
- [4] 朱劫,阚士凯.煤炭地下气化的发展前景[J].山西煤矿科技,2010(7):54-55.
- [5] 高聚中.煤气化技术的应用与发展[J].洁净煤技术,2013,19(1):65-71.
- [6] 张祖培.煤炭地下气化技术[J].探矿工程,2000(1):6-9.
- [7] 徐春霞,徐振刚,步学朋等.煤焦与 CO₂ 及水蒸气气化特性研究进展[J].洁净煤技术,2007,13(6):49-52.

- [3] 陈怀珍,陈文敏.动力配煤综合效益评述[J].煤炭加工与综合利用,1999(4):1-3.
- [4] 钟辉,张军,撒应禄.配煤是稳定发电煤质的方法之一[J].锅炉技术,2001,32(12):11-15.
- [5] 陈有根.优化动力配煤是符合中国燃烧特点的洁净煤技术[J].洁净煤技术,1997,3(1):20-22.
- [6] 杨文生.动力用煤的洗选加工[J].洁净煤技术,2011,17(4):13-15.
- [7] 段学龙,朱光明.电厂锅炉混煤掺烧技术研究与实践[J].中国电力,2008,41(6):51-54.
- [8] 解继刚.350MW 燃煤机组掺烧褐煤的配煤分析与运行特性研究[D].大连:大连理工大学,2009.
- [9] 曹欣玉,阮伟,周俊虎等.电厂优化配煤专家系统的研究与开发[J].电站系统工程,2000,16(1):4-6.
- [10] 王雅勤.煤质变化对锅炉运行安全性与经济性影响的分析[J].华北电力学院学报,1991(3):72-81.
- [11] 刘泽常,高洪阁,陈怀珍等.动力配煤主要煤质指标可加性的统计验证[J].煤炭加工与综合利用,1999(5):1-4.
- [12] 陈晓玲.配煤线性规划模型的研究[J].煤炭加工与综合利用,2003(2):34-38.
- [13] GB/T 212—2001 煤的工业分析方法[S].
- [14] GB/T 213—2004 煤的发热量测定方法[S].
- [15] GB/T 214—2007 煤中全硫的测定方法[S].
- [16] GB/T 219—1996 煤灰熔融性的测定方法[S].
- [17] 岑可法,周昊,池作和.大型电站锅炉安全及优化运行技术[M].北京:中国电力出版社,2002.
- [18] 焦发存,李慧.配煤对煤灰熔融特性影响的实验研究[J].煤炭转化,2006,29(1):11-14.

- [8] 周毅,段钰峰,陈晓平,等.半焦孔隙结构的影响因素[J].锅炉技术,2006,36(4):34-38.
- [9] 王蓉.对煤粉燃烧与热解的试验研究[D].杭州:浙江大学,2005.
- [10] 丁华,姜英,李文华.升温速率及水蒸气分压改变对神华煤焦及显微组分焦气化反应性的影响[J].洁净煤技术,2009,15(6):64-67.
- [11] 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.
- [12] 向银花,房倚天,张守玉等.煤焦部分气化及燃烧集成热重研究[J].燃料化学学报,2000,28(5):435-438.
- [13] S Kasaoka, Y Sakata, S Kayano. Kinetic evaluation of reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam [J]. International Chemical Engineering, 1984, 25(1): 160-175.