

气流床煤气化条件下煤(焦)气化反应性评价

黄于益, 解强

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:为了寻求适用于气流床煤气化条件的气化反应性评价方法,利用自行设计的接近现代煤气化环境的气化装置提出了一个评价煤(焦)的气化反应性的指数 H_{P_0} ,通过1组典型的煤(焦)样品在该装置上的气化试验数据对比,验证 H_{P_0} 对煤(焦)气化反应性的表征效果。结果表明:利用气化后 CO_2 浓度或 CO_2 还原率 α 不能准确评价煤(焦)的气化反应性,而 H_{P_0} 值可以避免可气化组分含量的干扰,在接近现代煤气化工艺条件下快速并较为准确地评价煤(焦)的气化反应性。

关键词:气流床煤气化;煤;煤焦;气化反应性评价指数; CO_2 还原率

中图分类号:TQ541 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2018)01-0085-05

Evaluation of coal/char gasification reactivity under condition of entrained flow coal gasification

HUANG Yuyi, XIE Qiang

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

Abstract: In order to establish a method for evaluating gasification reactivity suitable for entrained flow gasification, an index, H_{P_0} , is proposed with the aid of a gasification apparatus similar to the modern coal gasification process. The validity of H_{P_0} on the gasification reactivity of coal/char was verified according to the gasification experimental data of the typical coal/char samples. The results show that the CO_2 concentration after gasification or/and CO_2 reduction ratio are not capable of evaluating the gasification activity of coal/char accurately; whereas the H_{P_0} can avoid interference from gasifiable components and quickly and accurately assess the coal/char's gasification reactivity under entrained flow condition.

Key words: entrained flow coal gasification; coal; char; gasification reactivity index; CO_2 reduction ratio

0 引 言

随着煤炭气化技术的不断创新,气化炉种类愈加丰富,但至今还未出现适用所有煤种的“万能气化炉”^[1-2]。因此,依据煤质及工艺性质为气化炉选择合适的原料,或为煤炭选择适宜的气化技术,对原料煤的合理利用、气化技术的应用都至关重要。煤气化反应性是评价煤的气化性能、选择合适气化炉型或原料及工艺优化都必须考虑的重要指标。

迄今,煤(焦)气化反应性的评价方法已开展了大量研究,管式炉和热重分析仪是最常用的评价气

化反应性的测试仪器^[3]。国标 GB/T 220—2001 详细规定了如何利用管式炉评价气化反应性^[4-5];还有学者依据热重试验数据提出了 $R_T = -(dW/dt)_{max}/W_0$ ^[6]、 $R_s = 0.5/t_{0.5}$ ^[7-8]、 $R_c = 0.38/t_{0.5}$ ^[9]、 $T_{0.5}$ ^[10]、 R_{mean} ^[11-12]和 $H_{CG} = -(dW/dt)_{mean}/(FC_{daf}T_s)$ ^[13]等参数或指标评价气化反应性^[14]。为提高煤气化强度,目前主流气化技术(Shell 气化炉、GSP 气化炉、航天炉等煤粉气化装置,GE 炉、四喷嘴对置水煤浆气化炉、多元料浆气化炉等煤浆气化炉)均是对细颗粒原料(粉煤或煤浆)在高温、高压、纯氧、气流床环境下进行的。然而,管式炉和热重分析仪是在常压、固

收稿日期:2017-10-09;责任编辑:李柏熹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.015

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2014CB238905)

作者简介:黄于益(1977—),男,福建闽清人,高级经济师,博士研究生,从事煤气化反应活性的研究。E-mail:huangyuyi@vip.sina.com。通讯作者:解强,教授,博士。E-mail:dr-xieq@cumtb.edu.cn

引用格式:黄于益,解强.气流床煤气化条件下煤(焦)气化反应性评价[J].洁净煤技术,2018,24(1):85-89.

HUANG Yuyi, XIE Qiang. Evaluation of coal/char gasification reactivity under condition of entrained flow coal gasification[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 85-89.

定床的环境中进行气化,同时管式炉要求试样必须是块状煤焦,而热重分析仪的最高测试温度不超过 1 200 ℃^[11]。因此,尽管研究提出的指标能在一定程度上区分煤的反应活性,但管式炉和热重分析仪测试环境与现代煤化工中煤炭实际气化的环境存在很大差异,这些方法对先进煤气化条件下煤炭气化活性的评价是否具有适用性存疑。目前鲜有利用经济、简单、接近现代煤气化环境的装置来评价煤(焦)的气化反应性。

本文提出了一个评价煤(焦)的气化反应性的参数 H_{P_0} ,基于自行设计、搭建的接近现代煤气化环境的气化装置,对典型煤(焦)样品开展气化试验,并与传统煤气化反应活性的评价结果对比,考察 H_{P_0} 对煤(焦)气化反应性的表征效果,以期提供一个经济、简单、更加准确的气化反应性评价方法。

1 试验和评价方法的提出

1.1 煤样和煤焦的制备

选取我国典型的褐煤(内蒙古胜利煤)、烟煤(陕西神木煤、宁夏灵武煤和山西大同煤)作为研究对象,煤样的工业分析结果见表 1。

表 1 煤样的工业分析

Table 1 Proximate analysis of coal samples %

| 煤样 | M_{ad} | A_d | V_{daf} | FC_{daf} |
|---------|----------|-------|-----------|------------|
| 胜利煤(褐煤) | 18.49 | 23.34 | 47.49 | 52.51 |
| 神木煤(烟煤) | 6.29 | 5.13 | 37.01 | 62.99 |
| 灵武煤(烟煤) | 10.22 | 8.52 | 36.06 | 63.94 |
| 大同煤(烟煤) | 2.04 | 4.29 | 26.97 | 73.03 |

将带盖并装有煤样的瓷坩埚置于马弗炉(德国 Nabertherm 程控箱式炉,控制器为 P330 型)中,以 15~20 ℃/min 的升温速度加热至 900 ℃,恒温 60 min,得到试验所需焦样,焦样工业分析见表 2。

表 2 煤焦工业分析

Table 2 Proximate analysis of char samples %

| 煤焦 | M_{ad} | A_d | V_{daf} | FC_{daf} |
|-----|----------|-------|-----------|------------|
| 胜利焦 | 1.85 | 28.64 | 12.49 | 87.51 |
| 神木焦 | 1.41 | 11.64 | 10.63 | 89.37 |
| 灵武焦 | 1.54 | 13.05 | 9.65 | 90.35 |
| 大同焦 | 1.32 | 4.32 | 7.55 | 92.45 |

煤样和焦样均根据 GB 474—2000 制备成粒径为 0.074 mm 的空气干燥基样品。

1.2 气化反应性评价

煤(焦)的气流床气化试验装置如图 1 所示。

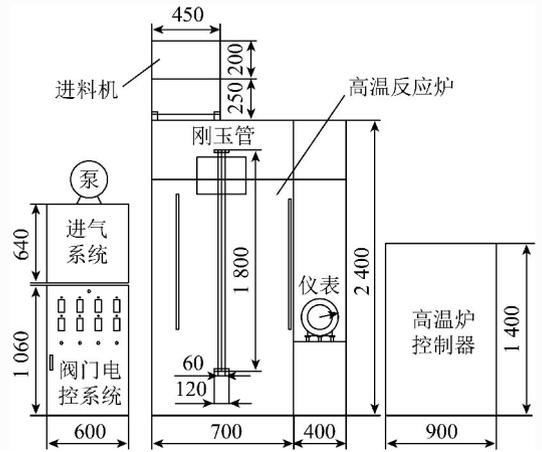


图 1 气流床煤气化试验装置

Fig. 1 Gasification experimental apparatus

气化试验尽可能模拟现代煤气化工艺条件:待气化炉加热至 1 370 ℃后,将粒径为 0.074 mm 的煤样或焦样通过螺旋进料器以 1 g/min 加料,煤粉由载气夹带进入气化炉,气化剂为 CO₂ (纯度 98%),流速控制在 0.6 L/min,气化反应后的气体通过集气袋收集,利用气相色谱仪(北分天普公司,TP-2060)检测、分析气体组分。除高压环境,该装置是目前实验室最接近现代煤气化环境(粉煤、高压、气流床)的装置。

气相色谱仪检测参数:TCD 检测器,气化室和检测器温度 100 ℃,载气流量 30 mL/min,检测温度 ≤180 ℃,桥流 <80 mA,TPS 色谱柱分离、检测 CO₂,分子筛色谱柱分离、检测 H₂、O₂、N₂、CH₄ 和 CO。

1.3 气化反应性评价方法提出

气化反应器内的高温、粉煤(焦)在下落过程中快速气化,通过实时监控样品失重速度评价反应速度难以实现。为此,本文提出通过比较相同时间内煤(焦)样品单位可气化组分的 CO₂ 还原率来评价样品的气化反应性,即基于现代煤气化工艺条件的气化反应性评价指数(H_{P_0}),定义如下:

$$\alpha = \frac{100(100 - a - V)}{(100 - a)(100 + V)} \times 100\% \quad (1)$$

$$H_{P_0} = \frac{\alpha}{100(100 - M_{ad} - A_{ad})} \times 100\% \quad (2)$$

式中, α 为 CO₂ 还原率,%; H_{P_0} 为气化反应性评价指数,%; a 为 CO₂ 气体中杂质气体的含量,%; V 为反应后气体中 CO₂ 含量,%。

煤(焦)样中可气化的物质(固定碳和挥发分)

含量越高,CO₂的还原率越高,而气化反应性反映气化反应发生的难易及气化反应进行的剧烈程度,为了避免煤(焦)样中可气化的物质含量对气化反应性的影响,本文在GB/T 220—2001规定的还原率计算公式基础上,除以(1-M_{ad}-A_{ad})作为气化反应性的评价指数。

2 结果与讨论

2.1 块焦管式炉气化试验

将胜利煤、神木煤、灵武煤和大同煤4种煤样在900℃下干馏1h,留取3~6mm粒度的块焦作为样品,按照GB/T 220—2001的要求,设定CO₂流量为0.5L/min。抽取反应气体通过奥氏气体仪,在600~1300℃,每隔50℃进行1次测量,最后绘制CO₂还原率的拟合曲线,以对比煤样的气化反应活性。不同煤样的CO₂还原率拟合曲线如图2所示。

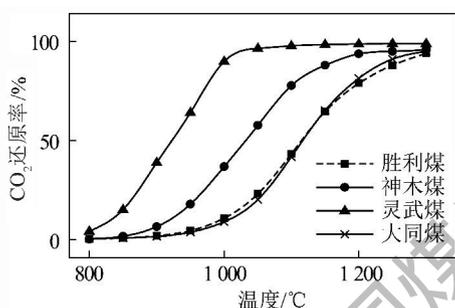


图2 煤样在不同温度下气化后CO₂还原率

Fig. 2 CO₂ reduction ratio of coal samples at different gasification temperature

由图2可见,灵武烟煤的CO₂还原率最高,神木烟煤其次,胜利褐煤和大同烟煤的CO₂还原率较低,由此判断,煤样气化反应性由大到小依次为:灵武煤>神木煤>胜利煤≈大同煤。由于这4种煤样的干燥无灰基挥发分相差较大,因此从工业分析结果可以初步比较4种煤样的变质程度为大同煤>(灵武煤、神木煤)>胜利煤,灵武煤和神木煤的干燥无灰基挥发分接近。根据文献[11-13]可知,对于变质程度差距明显的煤样,变质程度低的煤样气化反应性要大于变质程度高的煤样;但是根据图2,变质程度低的胜利褐煤气化反应活性远小于变质程度高的灵武和神木烟煤,与文献得出的结论相悖。

究其原因:首先,该方法所需样品必须干馏,所得焦样的气化性能已经发生了变化,不能反映原煤样的气化性能;其次,该方法的气化环境和实际气化

环境差异较大,不能完全反映煤粉、气流床等现代煤气化反应的特征。

2.2 粉煤(焦)气流床气化试验

将4种煤样及其焦样分别在1370,1420,1470,1520℃下进行气化试验,利用气相色谱仪检测反应后气体的组分。经检测,煤样和焦样气化以后的气体主要包含H₂、CH₄、CO和CO₂。煤(焦)样在不同温度下气化后CO₂体积分数对比如图3所示。

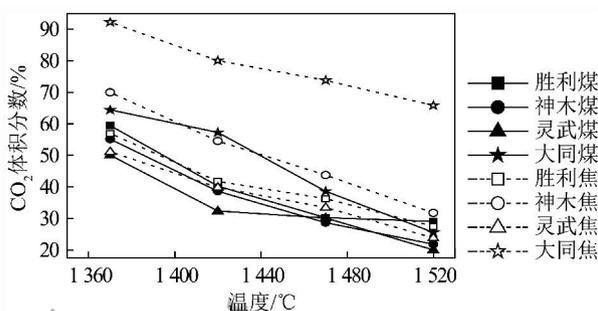


图3 煤(焦)样品在不同温度下气化后CO₂体积分数

Fig. 3 CO₂ concentration of coal/char samples at different gasification temperature

由图3可见,除了灵武煤在1470℃下气化后CO₂体积分数略高于神木煤以及胜利煤在1520℃下气化后CO₂体积分数略高于大同煤外,相同温度下气化后CO₂体积分数由高到低基本为:大同煤>胜利煤>神木煤>灵武煤;相同温度下焦样气化后CO₂体积分数由高到低依次为:大同焦>神木焦>胜利焦>灵武焦。如果依据气化后CO₂体积分数比较气化反应性,应该是气化后CO₂体积分数越低,样品的气化反应性越好。由此可以判断,煤样气化反应性由大到小依次为:灵武煤>神木煤>胜利煤>大同煤,焦样气化反应性由大到小依次为:灵武焦>胜利焦>神木焦>大同焦。变质程度低的胜利煤的气化反应性小于变质程度高的灵武煤和神木煤以及挥发分高的胜利焦气化反应性小于挥发分低的灵武焦,与文献[11-13,15]得出的结论相悖。

如果依据CO₂还原率α比较气化反应性,则CO₂还原率α越高,样品的气化反应性越好。按照式(1)计算得出不同样品CO₂的还原率α见表3。

由表3可见,气化温度为1370℃和1420℃时CO₂还原率由高到低基本为灵武煤>神木煤>胜利煤>大同煤;1470℃时,CO₂还原率由高到低基本为神木煤>灵武煤>胜利煤>大同煤,1520℃时,CO₂还原率由高到低基本为灵武煤>神木煤>大同煤>胜利煤。对于煤焦相同气化温度下,CO₂还原率由高

表3 样品在不同气化温度下 CO₂ 还原率Table 3 CO₂ reduction ratio of samples at different gasification temperature

| 气化温度/℃ | CO ₂ 还原率/% | | | | | | | |
|--------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 胜利煤 | 神木煤 | 灵武煤 | 大同煤 | 胜利焦 | 神木焦 | 灵武焦 | 大同焦 |
| 1 370 | 24.63 | 28.14 | 32.56 | 20.78 | 26.65 | 16.81 | 31.58 | 3.02 |
| 1 420 | 41.97 | 43.63 | 50.55 | 26.40 | 40.44 | 28.65 | 42.38 | 10.14 |
| 1 470 | 53.02 | 54.95 | 53.14 | 43.63 | 46.19 | 38.46 | 49.30 | 14.21 |
| 1 520 | 54.46 | 63.70 | 66.19 | 58.82 | 56.42 | 51.25 | 61.03 | 19.74 |

到低依次为:灵武焦>胜利焦>神木焦>大同焦。由此可见,1 370~1 470℃时,变质程度低的胜利煤气化反应性小于变质程度高的灵武煤和神木煤;1 520℃时,变质程度低的胜利煤气化反应性要小于大同煤,挥发分高的胜利焦气化反应性要小于挥发分低的灵武焦,以上结论都和文献[11-13,15]得出的结论相悖。

分析原因:除了气化反应性的提高会降低反应后 CO₂ 体积分数或提高 CO₂ 还原率,样品中可气化

组分含量同样会影响反应后 CO₂ 体积分数和还原率。可气化组分含量越高,反应后 CO₂ 体积分数越低,CO₂ 还原率越高。因此,样品的单位可气化组分气化后,CO₂ 还原率可以规避掉可气化组分含量的干扰,简单、直接、准确地比较样品的气化反应性。本文正是依据单位可气化组分气化后 CO₂ 还原率定义的气化反应性评价指数 H_{PO} , H_{PO} 越高,气化反应性越强。

按照式(2)计算得不同样品 H_{PO} 值,见表4。

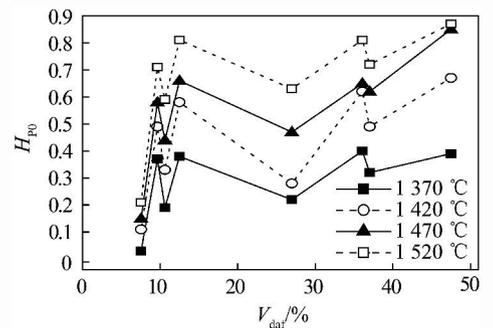
表4 煤/焦样品在不同气化温度下 H_{PO} 值Table 4 H_{PO} of coal/char samples at different gasification temperature

| 气化温度/℃ | H_{PO} 值/% | | | | | | | |
|--------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 胜利煤 | 神木煤 | 灵武煤 | 大同煤 | 胜利焦 | 神木焦 | 灵武焦 | 大同焦 |
| 1 370 | 39 | 32 | 40 | 22 | 38 | 19 | 37 | 3 |
| 1 420 | 67 | 49 | 62 | 28 | 58 | 33 | 49 | 11 |
| 1 470 | 85 | 62 | 65 | 47 | 66 | 44 | 58 | 15 |
| 1 520 | 87 | 72 | 81 | 63 | 81 | 59 | 71 | 21 |

由表4可见,相同气化温度下,煤样的 H_{PO} 值由高到低依次为胜利煤>灵武煤>神木煤>大同煤(1 370℃下胜利煤≈灵武煤),即煤样的气化反应性由高到低依次为胜利煤>灵武煤>神木煤>大同煤;在相同气化温度下,焦样的 H_{PO} 值由高到低依次为胜利焦>灵武焦>神木焦>大同焦,即焦样的气化反应性由高到低依次为胜利焦>灵武焦>神木焦>大同焦;相同气化温度下煤样的 H_{PO} 值高于由该煤样制备的煤焦 H_{PO} 值,即煤样的气化反应性大于由该煤样制备的煤焦的气化反应性。由此可见,根据 H_{PO} 值比较气化反应性得出的结论和文献[11-13,15]相一致。因此,利用式(2)处理模拟现代煤气化环境的试验数据得出的 H_{PO} 值,可以准确、简单、可靠地评价煤(焦)的气化反应性。

将煤样和焦样的 H_{PO} 值比较,可以研究煤焦的

V_{daf} 和 气化反应性的关系, V_{daf} 和 H_{PO} 的关系如图4所示。

图4 V_{daf} 和 H_{PO} 的关系Fig. 4 Relationship between V_{daf} and H_{PO}

由图4可见, V_{daf} 和 H_{PO} 不存在明显的对应关系,样品的气化反应性不随 V_{daf} 的增大而增大。由

由此可见,挥发分只是影响气化反应性的因素之一,煤样和焦样的孔隙率、比表面积、灰分组成、灰分含量和表面官能团均存在巨大差异,这些因素也会对气化反应性产生重要影响,从而导致 V_{daf} 和 气化反应性不存在明显的对应关系。

3 结 论

1) 利用气化后 CO_2 体积分数或 CO_2 还原率 α 评价煤(焦)的气化反应性均存在一定的误差。

2) 为了证明 H_{p0} 对更多煤(焦)具有适用性,需要进行更多煤种及焦样的验证性试验,但本文已经初步证明, H_{p0} 值在接近现代煤气化工艺条件下可以准确、简单、可靠地评价煤(焦)的气化反应性,未来随着更多煤种 H_{p0} 值的积累,依据 H_{p0} 值对煤焦的气化反应性进行量化分级也具有必要性。

3) 挥发分只是影响气化反应性的因素之一,孔隙率、比表面积、灰分组成、灰分和表面官能团等因素也会对气化反应性产生重要影响。

参考文献(References):

[1] 唐宏青. 现代煤化工新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 3-50.

[2] 谢克昌, 赵炜. 煤化工概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 141-155.

[3] 钱卫, 孙凯蒂, 解强, 等. 低阶烟煤热解特征指数的解析与应用[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(2): 256-261.
QIAN Wei, SUN Kaidi, XIE Qiang, et al. Study of resolution capability of pyrolysis characteristic index of low-rank bituminous coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(2): 256-261.

[4] GB/T 220—2001, 煤对二氧化碳化学反应性的测定方法[S].

[5] 夏毅. 煤质结构及气化活性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015: 51-53.

[6] BASIL BEAMISH B, KAREN J Shaw, RODGERS K A, et al. Thermogravimetric determination of the carbon dioxide reactivity of char

from some New Zealand coals and its association with the inorganic geochemistry of the parent coal[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 53(3): 243-253.

[7] YE D P, AGNEW J B and ZHANG D K. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: Kinetics and reactivity studies[J]. Fuel, 1998, 77(11): 1209-1219.

[8] WU Youqing, WU Shiyong, GU Jing, et al. Differences in physical properties and CO_2 gasification reactivity between coal char and petroleum coke[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2009, 87(5): 323-330.

[9] 顾菁, 吴诗勇, 张晓, 等. 高温下兖州煤焦/ CO_2 气化反应性[J]. 煤炭转化, 2007, 30(4): 34-37.
GU Jing, WU Shiyong, ZHANG Xiao, et al. CO_2 gasification reactivity of Yanzhou coal chars at elevated temperatures[J]. Coal Conversion, 2007, 30(4): 34-37.

[10] 顾菁, 李莉, 吴诗勇, 等. 程序升温热重法研究神府高温煤焦- CO_2 气化反应性[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2007, 33(3): 354-358.
GU Jing, LI Li, WU Shiyong, et al. Measurement of CO_2 gasification reactivity for high temperature pyrolyzed coal chars by temperature-programmed thermogravimetry[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 33(3): 354-358.

[11] 钱卫, 解强, 杨晓光, 等. 热解条件对气化水焦浆用半焦性质的影响[J]. 中国煤炭, 2012, 38(7): 72-76.
QIAN Wei, XIE Qiang, YANG Xiaoguang, et al. Effect of pyrolysis parameters on characteristics of derived semi-coke used for water coke slurry for gasification[J]. China Coal, 2012, 38(7): 72-76.

[12] 钱卫. 低阶烟煤中低温热解及热解产物研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2012: 52-60.

[13] 黄于益, 钱卫, 何璐, 等. 煤(焦)气化活性指数 H_{CC} 的解析与应用[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(1): 151-155.
HUANG Yuyi, QIAN Wei, HE Lu, et al. Coal/char gasification reactivity index H_{CC} and its application[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(1): 151-155.

[14] 冯钰. 煤热解半焦气化反应活性和燃烧特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 22-33.

[15] 朱银惠. 煤化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 185-192.