

气流床气化炉的原料反应性评价、过程强化及环境影响

黄于益,梁鼎成,解 强

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:“富煤、贫油、少气”的能源赋存特点决定了在相当长的时期内我国煤化工与石油化工相互依存、互为补充的必要性,发展煤化工是发挥我国煤炭资源优势、降低石油对外依存度、保障我国能源安全的重要途径。论文首先对气流床气化炉的原料煤反应活性评价方法做了综述性分析,着重阐述了煤在气流床气化炉内高温、高压环境下组成、结构及性质的变化规律,并深入探讨了工艺强化带来的新的环境问题。结果表明,现有的评价方法难以真实反映出原料性质是否与气流床气化工艺相匹配,有必要对化工生产过程中气流床气化炉内的生产环境进行模拟,建立起合适的原料性质评价体系,重点探究对生产过程影响最深的气化反应活性;对气化工艺参数的强化是有限度的,一味的强化无益于化工生产,寻找工艺和技术经济指标的最优点是工艺强化的研究方向;高温、高压的气化条件下煤中的大分子有机物大多分解,使得酚类、焦油、COD、BOD 等传统污染物含量大幅下降,但煤中部分微量元素在高温高压下易挥发、易活化特征以及现代煤化工规模利用煤的累积效益,使得煤中微量有害元素或造成不可忽视的环境影响,其中以 Hg、As 等微量元素造成的危害最大。为气流床气化工艺寻求合适原料的评价体系、寻求过程强化的限度、对新型污染源的污染进行调研并建立可能的防治方法是现代煤化工进一步发展必须解决的瓶颈问题。

关键词:煤化工;气流床气化炉;评价体系;过程强化;限度;污染

中图分类号:TQ54

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0021-08

Feed coal reactivity evaluation, process intensification and environmental impact of entrained-flow coal gasification

HUANG Yuyi, LIANG Dingcheng, XIE Qiang

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

Abstract: China's fossil fuel reserves can be characterized as rich in coal but deficient in oil and natural gas. Thus, it is understandable that there will exist an interdependence and complementarity between coal chemical industry and petrochemical industry in China for a long time, because development and application of modern coal chemical technology is an important way to cut down the dependence on imported oil and to guarantee the energy security of China. In this paper a literature survey on evaluation methods of coal reactivity was firstly presented, in which special attention was paid to the changes of composition, structure and properties of coal under high temperature and pressure in entrained-flow gasifier. Then the potential pollution issues caused by intensification of coal gasification process were discussed in depth. The results show that the existing approaches to assessment of coal reactivity are not capable of predict accurately whether the feed coal properties match the demand of entrained-flow gasification technology. As a result, before a suitable evaluation method of feed coal reactivity is established, it is necessary to find a way or provide an apparatus to simulate the production conditions in the commercial entrained-flow gasifier. It is not limitless as concerned as intensification of gasification process, because the economical aspect is not always

收稿日期:2018-12-05; **责任编辑:**张晓宁 **DOI:**10.13226/j.issn.1006-6772.18120510

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,博士研究生,主要从事煤气化反应活性研究。E-mail: huangyuyi@vip.sina.com。通讯作者:解强(1965—),男,教授、博士生导师。E-mail: dr-xieq@cumt.edu.cn

引用格式:黄于益,梁鼎成,解强. 气流床气化炉的原料反应性评价、过程强化及环境影响[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(1): 21-28.

HUANG Yuyi, LIANG Dingcheng, XIE Qiang. Feed coal reactivity evaluation, process intensification and environmental impact of entrained-flow coal gasification[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 21-28.



移动阅读

enhanced with the increase of extent of process intensification, so the process enhancement should be directed to balance the technological and economic indices. Under high temperature and pressure conditions of entrained-flow gasification, almost all macromolecular organic compounds in coal are decomposed, resulting in the great decrease of the content of phenols, tar, COD, BOD and other traditional pollutants. Meanwhile, some trace hazardous elements in coal are volatile and easy to be activated under high temperature and pressure, which may give rise to potential environmental issues for this hazardous trace elements will accumulate in environment upon the consumption of coal on a large scale in modern chemical industry. Among them, Hg, As and other trace elements are mostly harmful to the environment. Therefore, searching for a practicable and more accurate evaluation method of feed coal for entrained-flow gasification process, exploring the limits of process enhancement, as well as investigating the environmental impact of harmful trace elements in coal and establishing possible prevention methods, are the bottlenecks that must be solved in the further development of modern coal chemical industry.

Key words: coal chemical industry; entrained-flow gasifier; evaluation system; process strengthening; limit; pollution

0 引言

“富煤、贫油、少气”是我国能源赋存的特点。我国油气资源稀少,油气产量不能满足国民经济增长的能源需求^[1-2]。2017年,我国原油产量仅1.92亿t,而表观消费量则高达6.1亿t,净进口原油4.2亿t,对外依存度已超过67.4%。根据最新数据统计,我国石油消费总量和天然气消费总量分别占能源消费总量的18%和6%,远低于发达国家石油和天然气消费总量均占比30%左右的水平^[3]。可以预见,随着国民经济的迅速发展,油气资源紧张的矛盾将更加突出。但是我国煤炭资源丰富,煤种齐全,煤炭消费总量占能源消费总量的62%,因此,大力发展现代新型煤化工,利用煤炭生产气态、液态燃料或石油化工产品,可节省大量的油气资源,降低原油对外依存度,是实现石油替代战略可靠、现实和有效的途径,对保证国家能源安全具有重要的战略意义。然而,作为煤炭主要加工途径,无论直接燃烧还是炼焦,均存在能源利用率低、污染物排放量大等问题,而新型煤化工是煤炭清洁利用转化的有效途径,对环境保护也有重要意义。近年来,我国新型煤化工获得了井喷式发展,关键技术获得突破,煤制烯烃、直接液化、间接液化、煤制天然气、煤制乙二醇等项目投产运营^[4-5]。现代煤化工项目凭借原料价格低廉的优势取得了好的经济效益,煤化工产业已成为油化品市场不可忽视的力量。

煤制烯烃、煤制天然气、煤制乙二醇和煤间接液化等现代煤化工技术,都必须通过煤炭气化技术生产合成气($\text{CO}+\text{H}_2$),再通过一系列的反应将CO和 H_2 合成目标化工品或油品,煤直接液化过程中所需的 H_2 也是利用煤炭气化技术生产的。总之,煤气化是现代煤化工的龙头和关键组成部分,是实现煤炭清洁利用转化的基础。煤炭气化历史悠久,甚至早于发电。早期煤炭气化技术主要应用于合成氨,随着新型煤化工技术的发展,煤炭气化技术也得到

了迅猛发展,经历了2次重大突破:一次是工业制氧装置的开发,另一次是高温加压气化的开发,煤炭气化技术已由传统的常压固定床气化发展到粉煤(水煤浆)高温高压纯氧气流床气化^[6]。现已实现大规模工业化的先进煤气化工艺包括多种水煤浆加压气化技术、煤粉气化技术,已成为现代大型煤化工项目的主流气化工艺;国内部分煤气化技术已进入示范厂建设,其中部分技术已投产。这些气化工艺发展的共同点是对生产中的温度、压力、气氛及原料状态等进行强化,使产能有了数量级的提高^[7]。但对工艺内各个组成单元的强化,需要考虑原料的组成、结构、性质,更要结合工艺成本进行核算。

目前,国内外先后开发了100多种气化工艺(炉型),不同的气化炉对原料煤的组成、煤质和特性的要求有很大差别,截至目前还未出现能够适用所有煤种的通用气化技术,因此,根据原料煤煤质选择合适的气化技术或依据所选气化技术的特点选择合适的煤种作为原料至关重要。影响气化效果最大的煤质分析指标是煤炭气化反应活性,煤炭气化反应活性反映了煤炭气化的难易程度和剧烈程度,是各种气化技术选择原料时都要考虑的性质指标。因而,如何快速、准确、简单地表征气化反应活性对煤炭资源的合理利用、选择适宜的气化技术以及优化生产工艺具有重要意义。此外,在传统煤化工中,污染源多来自于煤中未分解完全的有机质,而在现代煤化工高温高压的工艺环境下,煤中的大分子有机物污染降低,是否出现了新型污染物有待深入研究。

本文对煤化工生产中原料性质的评价方法做了综述性分析,特别关注煤在高温、高压下组成、结构及性质的变化规律,重点考察了工艺强化对环境的影响,以期清洁、高效的提高煤化工产能,保障能源安全提供理论依据。

1 气流床气化炉原料煤反应活性的评价

现代煤化工的发展对原料的要求越来越低,可

用煤种的范围逐渐增加。但是对于特定工艺,选用性质最为匹配的原料除了能够使其资源利用合理化外,更要有利于提高工业生产效率。而如何评价原料性质是否符合相应的化工生产对于优化工艺和提高强化效果具有重要的指导作用。

煤气化是现代煤化工的龙头,气流床气化具有煤种适应性强、产能大、能效高等特点,目前我国应用于工业生产的单台煤处理量 1 000 t/d 以上的煤气化装置均为气流床气化炉,据不完全统计,目前我国运行的气流床气化炉已超过 200 台(套)^[8]。因此,对气流床气化炉原料煤气化活性的准确、快速评价意义重大。目前常用的方法是管式炉气化法(GB/T 220—2001)和热重分析法^[9-10]。管式炉气化法是将煤样干馏除去挥发分后,筛分并选用一定粒度的焦渣放入管式炉中加热,升至一定温度后通入 CO₂ 与样品反应,用奥氏气体仪测定 CO₂ 还原率,以此作为衡量气化反应活性的指标。可以看出,管式炉评价煤气化活性的方法接近于块煤在常压固定床工艺的气化过程,但操作繁琐,准确性较差。

相比用管式炉评价,热重法因具有所需样品少、易操作、可重复性强等特点已成为目前主流的测定

煤反应活性的手段,但对于如何利用热重法对煤样进行评价,目前没有统一的标准。顾菁等^[11]利用程序升温热重法评价煤的气化活性时,提出了碳转化率达到 50% 时的温度 $T_{0.5}$ 和反应速率 $R_{0.5}$ 来反映煤的气化活性, $T_{0.5}$ 越大, $R_{0.5}$ 越小,煤的气化活性越差。Zhang 等^[12]也采用程序升温技术,通过比较碳转化率曲线上相同气化温度对应的碳转化率评价气化活性。而借助等温热重法进行评价的方法很多,包括 Wu 等^[13]表征石油焦、石墨和煤焦的气化活性所采用的反应性指数 R_s 以及 Beamish 等^[14]提出的最大反应速率 R_T 等。

煤反应活性的评价方法见表 1,可以发现,利用热重法测定样品气化活性目前已开发出较多方法,但本质均是通过热天平测定少量煤样在高温下与还原气氛发生反应所失去的质量,并提出各种参数来反馈原料的反应活性。然而,不论是管式炉法或热重法,其测定过程或条件与现代煤化工生产过程中的高温、高压,尤其是样品在工艺中的快速升温等方式相差甚远,难以真实反映原料煤在高强度加工环境中的性质优劣,故需要针对目前化工生产环境,建立现代化工生产性质评价体系以反映不同煤种在过程强化中的性质优劣。

表 1 煤反应活性的评价方法
Table 1 Comparison of evaluation methods for reactivity of coal

评价方法	评价装置	操作步骤	反应介质	评价指标	优点	缺点
GB/T 220—2001	管式炉	在一定温度下以 CO ₂ 作为气体介质与干馏过的煤在管式炉中进行还原反应,利用奥氏气体仪测定反应后气体中 O ₂ 的含量	CO ₂	CO ₂ 的还原率 α	评价过程与块煤在常压固定床工艺中热转化的过程接近	操作繁琐,准确性差,与现代煤化工生产环境相差甚远
等温热重法	热重分析仪	样品置于热重仪中,在惰性气氛的保护下程序升温至相应的气化温度,将惰性气氛切换为气化剂,恒温反应一定时间,采集样品质量随时间的变化曲线	CO ₂ 或水蒸气	对比碳转化率曲线上相同气化时间的碳转化率大小 反应指数 $R_s = \frac{0.5}{t_{0.5}}$ 碳转化率为 0 ~ 80% 的平均转化率 R_m 最大反应速率 R_T , 比气化速率 r 等	测试所需样品少,与管式炉相比区分度大,准确度高	等温热重试验过程中需要切换气氛,影响试验结果;2 种方法均没有统一完善的评价指标;热重设备自身的局限性(温度低、压力低等)难以准确评价原料对现代煤化工的适应程度
程序升温法	热重分析仪	样品置于热重仪中,通入气化剂,按照一定的速率升温至目标终温,记录样品质量随温度的变化曲线	CO ₂ 或水蒸气	对比 TG 或碳转化率曲线比较反应活性碳转化率 50% 的温度 $T_{0.5}$ 和反应速率 $R_{0.5}$, 最大反应速率等	样品少,操作简单,测试过程均在气化剂氛围内进行,区分度高,温度区域宽,避免切换气体对测试结果的影响	

基于现有评价煤炭反应活性方法存在的问题,作者在前期研究^[15]中,利用自行设计的接近现代煤气化环境的气化装置,提出了评价煤种气化反应活性的指数 H_{p0} ,从理论上能对气流床原料煤的气化反应活性进行较好的评价。但对于准确评价现代煤化工中气流床实际生产过程中原料煤的反应活性指标,还缺乏大规模煤种评价结果的验证及评价规程的制定等。

2 煤气化过程强化对煤及其产物组成、结构、性质的影响

现代煤化工技术的发展是对工艺内各组成单元进行强化,但强化的方向和限度是通过研究原料煤在工艺强化过程中(包括提高工艺温度、压力等),其组成、结构、性质的变化是否向有利的方向改变,以指导工艺过程中各个参数强化方法和强化强度^[10,16-18]。

煤在气化炉内发生的反应复杂,通常包括煤的热解、燃烧和气化过程。而热解是煤燃烧和气化的起始阶段和伴随过程,煤进入气化炉内,温度升高,开始发生热解反应,由于 O_2 的存在,挥发分和煤、焦发生燃烧反应,产生热量,未燃烧的煤和焦与生成的 CO_2 及水蒸气等气化剂发生气化反应,因此气化炉内发生的反应十分复杂且包含了煤炭热加工的主要利用方式,故选其作为研究对象来探讨强化气化过程中工艺参数对煤组成、结构及性质的影响。

由于气化反应的复杂性难以对其进行整体研究,多采用解耦方法将气化反应分为煤的热解和焦的气化,其理论依据是煤热解的反应速率远高于煤焦燃烧或气化过程的反应速率^[19],且热解过程中挥发分的释放会阻碍煤焦与气化剂接触^[20-21],因此在实验室研究煤气化活性时,通常采取先制焦再气化的方法,可排除挥发分对气化过程的影响,并使气化活性研究工作进一步简化。

2.1 强化工艺压力的影响

压力对煤的气化反应有促进和阻碍两方面的影响。对于促进作用,微观上,压力使煤炭颗粒表面的气体浓度增加,气固两相接触更加密集,促进了气化反应的进行;宏观上,压力高增加了炉内物料的密度,变相提高了气化炉的容积,还使反应物在气化炉内的停留时间延长,提高了碳转化率,在整体上增加了单台气化炉的生产能力。但增大压力会阻碍气化反应的进行,从热力学平衡上分析,主要的气化反应包括碳的氧化反应、二氧化碳的还原反应、水蒸气的分解反应等,均为体积增大的反应,而压力的升高不

利于体积增大的反应。同时,压力也会影响气化初始阶段煤热解半焦的气化反应活性及生产出合成气的后续不同用途(如化工合成、发电对合成气的压力均有要求)。压力对气化工工艺的影响较复杂,因此对于压力参数的强化需从多方面进行论证。

李乾军等^[22]通过改变烟煤在流化床反应器中的气化压力,考察了压力对煤气成分和碳转化率的影响,研究发现,当压力从0.1 MPa升高至0.4 MPa时,气化产物中的 CO 、 H_2 、 CH_4 浓度升高,但浓度增加主要发生在低压下的压力增长,而压力对碳转化率的提高同样在压力较低时较明显,压力从0.1 MPa提高至0.3 MPa时,碳转化率从55%增至64%,增幅达16.3%。于遵宏等^[23]应用热力学平衡模型,探讨了3种煤(北宿精煤、神府煤、华亭煤)的气化压力对气化炉有效气产量、合成气产出率、 H_2 及 CO 含量等的影响,研究发现,在相同的 O/C 及煤浆质量分数下,气化炉操作压力增加,有效气产率、合成气产出率及 CO 含量略有下降,而 H_2 含量基本保持不变;Megaritis等^[24]通过测定煤中各显微组分富集物与 CO_2 气化反应产物的收率和气化程度,研究了压力对不同显微组分富集物气化反应活性的影响规律,发现压力从0.1 MPa增至1 MPa时,惰质组和稳定组富集物的反应产物收率降低;而当压力继续增加时,2者的产率增加;而镜质组富集物的反应物产率略有增加,且高于惰质组富集物。从宏观上可以看出,压力的增加在一定范围内对煤气化反应具有较大的促进作用,但当压力继续升高时,这种效果被削弱,甚至开始阻碍气化反应的进行,但影响的程度有限。

以上研究仅考察了改变气化压力所引起的产物在数量上的变化,并没有深入探究变化的原因。为了解压力对气化反应过程的影响,实验室多采用改变热解条件(主要是压力)制备不同性质的煤焦样,并将煤焦的组成、结构与其气化反应活性相关联来模拟反应过程。有学者研究发现^[25],对烟煤进行加压热解,煤焦的中孔、微孔表面积降低,反应活性先增加后降低,主要是由于初期压力增大,固体软化,表面形成较多的棱纹结构,提供了更多的表面活性位;当压力继续增加,软化、流动性增加,碳层趋于有序化,反应活性降低;Roberts^[26]借助滴管炉对煤进行终温为1 100℃的加压热解,研究发现,随压力的增大,煤焦表观活性增加,通过 CO_2 吸附测定比表面积、XRD测定焦炭层片结构发现,压力主要改变焦的形貌,对焦的气化活性没有影响。Li等^[27]采用加压固定床反应器研究煤的加压热解发现,热解压

力增高后,焦的水蒸气气化活性降低,认为其与焦的石墨化度加深和表面有机官能团降低有关。由此可知,目前煤制焦压力的改变对气化活性的影响没有统一的观点,故需进一步在机理上探索压力对煤焦的反应活性的影响。

2.2 强化工艺温度的影响

温度是影响气化反应强度、气化热效率和煤气质量的重要因素。煤气中有效成分含量($\text{CO}+\text{H}_2$)含量主要取决于 CO_2 的还原反应和水蒸气的分解反应,而这 2 个反应均为强吸热反应,因此升高气化温度,有利于提高煤气产率。而且,升高温度有利于提高各气化反应速度,是提高煤气质量和发生炉生产能力最有效的手段。王颖等^[28]利用 ThermoFlex 软件模拟了温度对德士古气化炉合成气成分含量的影响,研究发现,温度升高, H_2 和 CO 含量先增加后降低, CO_2 含量先减少后增加, H_2O 含量增加。可见,如果温度过高,有效气含量减少,冷煤气效率降低,氧耗增加,过剩的热量以粗煤气显热形式排出,为回收增加了困难,从而造成热效率降低和投资成本增加。同时煤灰软化熔融,导致严重结渣,影响气化过程的连续生产,且温度过高易造成设备损坏,增加了气化炉耐火材料和炉壁降温的要求。

煤气化过程可分为煤热解和煤焦气化 2 个阶段,热解段温度不同,生成的煤焦在气化阶段的反应性各异。王明敏等^[29]考察了热解温度对 5 种煤焦 CO_2 气化反应性的影响,发现随着热解温度的升高,煤焦的反应性降低,主要是由于热解温度较高时,煤焦中部分矿物质发生熔化或烧结,导致其弥散程度降低或某些催化组分因挥发失去催化能力,从而使煤焦气化活性降低。徐朝芬等^[30]研究了不同热解温度下淮南煤焦的物化特性,发现热解温度升高,煤焦表面孔隙增大,其碳微晶结构向有序化方向发展,化学稳定性增强,气化活性降低。

然而,在实验室模拟不同气化炉内煤气化反应的初始过程,仅考察终温并不全面,因为不同气化炉中的热质传递特征不同,固定床中颗粒主要通过气流主体的对流传热升高温度,但升温速率较慢,更接近于慢速升温热解过程,在气流床气化炉内,由于流体的高速湍流,热质传递的速度远高于固定床,加之气流床温度高,热辐射强,颗粒升温速率极快,因此有必要探讨升温速率对煤气化初始阶段的影响。解强等^[31]通过精确控制神木煤热解的升温速率,探讨了慢速、中速、快速升温对煤焦微观结构、表面化学和反应活性之间的关系,发现升温速率在一定范围内能提高煤焦与 CO_2 的气化反应进程,但增加了

含氧官能团的破坏。梁鼎成等^[32]研究了 3 种不同变质程度的煤在慢、中、快速的热解条件下煤焦的微观结构,得出褐煤及低阶烟煤焦的乱层结构较无烟煤焦层片状的微晶结构更适合进行气化反应。徐秀峰等^[33]认为,慢速热解煤焦活性比快速热解低的原因是慢速热解煤焦中含有较多的积碳,与乱层炭相比,沉积炭降低了煤焦表面的活性位数,抑制了煤焦的气化反应。由此看出,气化温度的强化受较多因素制约,盲目升温不一定能提高煤气化工艺的产能,且升高温度会降低煤焦的气化活性,但在一定范围内提高升温速率会增加其反应活性,因此对气化工工艺中最优温度参数的选择还需更深入的研究。

3 煤气化过程强化引起的环境问题

煤炭因为其禀赋特点是我国能源的主要提供者,但又由于其复杂结构和技术局限对环境生态造成了极大污染。在洁净的前提下高效利用煤炭资源是现代煤化工发展的核心理念。

煤是一种包含多种高分子化合物及矿物质的复杂沉积有机生物岩,既有大量的 C、H、O、N、S 等元素,又包含 As、Hg、F、Be 等有害微量元素^[34]。传统煤炭加工利用方式(如常压块煤低中温干馏或气化)难以使煤中的有机质完全分解,导致化工废水中含酚量高以及煤气中含有大量焦油难以分离^[35];而在较缓和的工艺条件下,微量元素还未活化发生迁移就被未完全反应的煤焦包围而形成灰渣,因此在传统工艺中,污染源多来自于煤中未分解完全的有机质。现代煤化工技术通过优化工艺参数,使常压、低中温逐渐发展为高压、高温、纯氧燃烧或气化,强化了煤中有机质的分解气化,降低了含酚废水和合成气中的 NO_x 及焦油含量,但微量元素在极端环境下(主要是高温)易活化、易挥发并发生迁移转化,虽然微量元素含量低,但我国每年数十亿吨的煤炭消费基数,加之现代煤化工大型化发展,微量元素的迁移转化逐渐积累,必将产生极大的环境安全隐患。

煤中的有害微量元素,汞的危害较大。汞及其化合物含量很低,也会对生态环境造成较大的破坏。而煤的工业热转化是汞污染的主要来源且极难控制,因此以煤中的汞为例来分析其在工艺强化中的迁移转化规律,对微量元素的污染防治具有重要指导意义^[36]。李扬等^[37]通过改变温度(400 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的程序升温)对 2 种不同烟煤进行热解和气化,发现影响煤中汞释放的主要因素是温度,汞在气态中主要以元素汞形式存在,且汞在气化过程中释放

的热量比热解过程低。而黄亚继等^[38]研究了不同温度下常压流化床气化炉中煤、灰渣、低温焦、高温焦中微量元素(包括As、Cd、Cr、Hg等)含量变化,发现温度对其迁移转化的影响较为复杂,不能单纯断定高温对所有微量元素均有促进作用,通过加压喷动流化床对煤进行不同压力的气化试验研究,发现压力对Hg的影响较小,但可增加煤气中As、Co含量。可知,在高温、高压的化工过程中,微量元素的释放挥发及其形态转化呈复杂多样性,目前的研究难以对其防护起指导作用,故需对强化过程中微量元素的迁移分配规律进行系统研究,从源头上降低微量元素的危害。

碱金属和碱土金属(AAEM)在煤中的含量高于微量元素,但低于主量元素,对煤炭加工利用具有较大影响,包括能改变热解产物的组成分布(降低焦油和大芳香环系统的生成)、为气化反应提供催化等积极作用,以及在高温下挥发遇冷凝结造成反应器内部严重结渣,导致设备无法长期稳定运行等负面作用^[39]。中国最大的整装煤田——新疆准东煤田的准东煤中钠含量总体在2%以上^[40],在过程强化中有效降低碱金属的危害是急需解决的问题。宋维健等^[41]借助ICP-AES、XRD及SEM技术表征了准东高钠煤在不同气化温度下碱金属Na的迁移转化特性,研究发现,气化温度升高,底渣中的金属Na含量降低,并以硅铝酸盐形式存在,而飞灰中的Na含量增加,主要以NaCl形式存在,并在气化过程中对金属壁面有腐蚀作用。熊杰等^[42]利用加压热天平探究了不同煤样(原煤、酸洗煤及负载碱金属的酸洗原煤)在800~1050℃下热解和与CO₂气化反应,研究发现,热解阶段碱金属的存在抑制了煤焦的石墨化进程,降低了热解反应活化能,促进了热解反应的进行;而气化阶段,作为催化剂的碱金属降低了气化反应的活化能,延长了反应速率达到最大值的时间。有关AAEM对煤气化、燃烧过程的催化作用,学者们提出了氧传递机理、反应中间体机理和电化学机理等,但并不完善。虽然对AAEM催化煤焦的气化反应机理说法不一,但AAEM能催化煤的气化反应得到了认可,包括实验室模拟和工业生产中的实际应用等^[43-45]。因此如何合理利用煤中的碱金属及碱土金属,对于现代煤化工的过程强化产生的效果尤为重要。

对现代化工过程强化导致的污染问题,除了由煤自身特点的原因外,工艺缺陷所造成的环境问题也十分严重,如现代煤化工所需的原料煤多为粒径较小的粉体,导致备煤系统产生的粉尘污染严重、煤

化反应及换热网络所需的水耗高、化工生产产生大量的废渣难以利用等^[46]。故对工艺进行强化还需兼顾其排污优化,增加工艺对环境的友好度,使煤炭资源在保证环境“安全”的前提下保障能源安全。

4 结 语

发展煤化工产业适于我国化石能源的赋存状况,对煤气化过程的强化,尤其是对气流床煤气化工艺参数的强化,使煤炭保障能源安全成为可能。作为现代煤化工的龙头,气流床煤气化技术得到广泛应用,但是对于气流床气化炉原料性质评价体系的建立来提高原料和工艺的匹配性、煤气化过程的强化及高强度、高产能生产条件下对环境的影响,均需进行深入细致的研究。通过调研分析现有的评价方法以及煤在强化过程中组成、结构性质的变化规律发现,现有的评价方法难以真实反映原料的性质是否与工艺生产相匹配;对工艺参数的强化需要有限度,一味的强化并不一定有益于化工生产。高温、高压环境下,煤中的大分子有机物污染降低,但微量元素造成的危害增加。为现代煤气化工艺寻求适合原料的评价体系、寻求过程强化的限度、对新型污染源建立预防措施是现代煤化工进一步发展必须解决的瓶颈问题。

参考文献(References):

- [1] 宋艳,钱卫.现代煤化工项目前期工作关键节点的风险分析研究[J].煤炭经济研究,2017,37(8):58-61.
SONG Yan, QIAN Wei. Study on risk analysis on critical nodes of preliminary work in modern coal chemical project[J]. Coal Economic Research, 2017, 37(8): 58-61.
- [2] 钱卫.油页岩资源勘探开发现状及前景分析[J].煤炭加工与综合利用,2014(6):26-30.
- [3] 国家统计局能源司.中国能源统计年鉴2016[M].北京:中国统计出版社,2016:58-92.
- [4] LI J, HU S. History and future of the coal and coal chemical industry in China[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2017, 124: 13-24.
- [5] XIONG R, WEI C. Current status and technology trends of zero liquid discharge at coal chemical industry in China[J]. Journal of Water Process Engineering. 2017, 19: 346-351.
- [6] 唐宏青.现代煤化工新技术[M].北京:化学工业出版社,2009:1-44.
- [7] 梁鼎成,杨芊.煤化工过程强化保障能源安全的可行性分析[J].煤炭加工与综合利用,2018(8):11-13.
LIANG Dingcheng, Yang Qian. The feasibility analysis of strengthening energy security in the process of the coal-to-chemicals[J]. Coal Process & Comprehensive Utilization, 2018(8): 11-13.
- [8] 汪寿建.现代煤气化技术发展趋势及应用综述[J].化工进展,2016,35(3):653-664.

- WANG Shoujian. Development and application of modern coal gasification technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(3): 653-664.
- [9] 黄于益, 何璐, 解强. 煤(焦)气化反应活性评价研究进展[J]. 煤炭转化, 2013, 36(4): 84-89.
- HUANG Yuyi, HE Lu, XIE Qiang. Evaluation of coal/char gasification reactivity [J]. Coal Conversion, 2013, 36(4): 84-89.
- [10] IRFAN M F, USMAN M R, KUSAKABE K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review [J]. Energy, 2011, 36(1): 12-40.
- [11] 顾晋, 李莉, 吴诗勇, 等. 程序升温热重法研究神府高温煤焦-CO₂ 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 CO₂ 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.
- [12] ZHANG Jiawei, ZONG Zhimin, WANG Taoxia, et al. Reactivities of Shenfu chars toward gasification with carbon dioxide [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(2): 197-200.
- [13] WU Y, WU S, GU J, et al. Differences in physical properties and CO₂ gasification reactivity between coal char and petroleum coke [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2009, 87(5): 323-330.
- [14] BEAMISH B B, SHAW K J, 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.
- [15] 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.
- [16] WALL T F, LIU G, WU H, et al. The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2002, 28(5): 405-433.
- [17] JAYARAMAN K, GOKALP I, BOSTYN S. High ash coal pyrolysis at different heating rates to analyze its char structure, kinetics and evolved species [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 426-433.
- [18] 任立伟, 魏蕊娣, 王建森. 影响煤气化反应性的关键因素[J]. 煤炭技术, 2014(8): 282-284.
- REN Liwei, WEI Ruidi, WANG Jiansen. Key factors affecting gasification reactivity of coals [J]. Coal Technology, 2014(8): 282-284.
- [19] 温雨鑫. 高升温速率和压力条件下的煤热解和气化特性研究[D]. 北京: 中国科学院工程热物理研究所, 2013.
- [20] 杨海平, 陈汉平, 鞠付栋, 等. 热解条件及煤种对煤焦气化活性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(2): 30-34.
- YANG Haiping, CHEN Hanping, JU Fudong, et al. Influence of pyrolysis condition and coal type on gasification reactivity of char-coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(2): 30-34.
- [21] FLETCHER T H. Swelling properties of coal chars during rapid pyrolysis and combustion [J]. Fuel, 1993, 72(11): 1485-1495.
- [22] 李乾军, 章名耀, 蒋斌. 温度和压力对加压喷动流化床煤部分气化的影响[J]. 锅炉技术, 2010(4): 10-13.
- LI Qianjun, ZHANG Mmingyao, JIANG Bin. Effect of temperature and pressure on coal gasification in a pressurized spout-fluid bed [J]. Boiler Technology, 2010(4): 10-13.
- [23] 于遵宏, 王辅臣. 煤炭气化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [24] MEGARITIS A, MESSENBÖCK R C, CHATZAKIS I N, et al. High-pressure pyrolysis and CO₂-gasification of coal maceral concentrates: Conversions and char combustion reactivities [J]. Fuel, 1999, 78(8): 871-882.
- [25] LEE C W, JENKINS R G, SCHOBERT H H. Structure and reactivity of char from elevated pressure pyrolysis of Illinois No. 6 bituminous coal [J]. Energy & Fuels, 2002, 6(1): 40-47.
- [26] ROBERTS D G. Intrinsic reaction kinetics of coal chars with oxygen, carbon dioxide and steam at elevated pressures [D]. Newcastle: University of Newcastle, 2000.
- [27] LI C, ZHAO J, FANG Y, et al. Pressurized fast-pyrolysis characteristics of typical Chinese coals with different ranks [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 5099-5105.
- [28] 王颖, 邱朋华, 吴少华, 等. 气化参数对 IGCC 系统中气化炉性能的影响[J]. 动力工程, 2009, 29(7): 694-698.
- WANG Ying, QIU Penghua, WU Shaohua, et al. Influence of gasification parameters on performance of gasifiers in IGCC systems [J]. Journal of Power Engineering, 2009, 29(7): 694-698.
- [29] 王明敏, 张建胜, 张守玉, 等. 热解条件对煤焦结构及气化反应活性的影响[J]. 煤炭转化, 2007, 30(3): 21-24.
- WANG Mingmin, ZHANG Jiansheng, ZHANG Shouyu, et al. Effect of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of char [J]. Coal Conversion, 2007, 30(3): 21-24.
- [30] 徐朝芬, 向军, 孙路石, 等. 热解温度对淮南煤热解与 CO₂ 气化特性的影响[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2010, 38(11): 100-103.
- XU Chaofen, XIANG Jun, SUN Lushi, et al. Effect of the pyrolysis and CO₂ gasification characteristics of coal from Huainan on pyrolysis temperature [J]. J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech. (Natural Science Edition), 2010, 38(11): 100-103.
- [31] 解强, 梁鼎成, 田萌, 等. 升温速率对神木煤热解半焦结构性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(7): 798-805.
- XIE Qiang, LIANG Dingcheng, TIAN Meng, et al. Influence of heating rate on structure of chars derived from pyrolysis of Shenmu coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(7): 798-805.
- [32] 梁鼎成, 解强, 党钾涛, 等. 不同煤阶煤中温热解半焦微观结构及形貌研究[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(4): 799-806.
- LIANG Dingcheng, XIE Qiang, DANG Jiatao, et al. Microcrystalline structure and morphology of chars derived from medium-tem-

- perature pyrolysis of coals with different metamorphisms[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(4): 799-806.
- [33] 徐秀峰, 崔洪, 顾永达, 等. 煤焦制备条件对其气化反应性的影响[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(5): 28-34.
XU Xiufeng, CUI Hong, GU Yongda, et al. Influence of charring conditions of coal chars on their gasification reactivity by air[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(5): 28-34.
- [34] 党钾涛, 解强. 煤中有害微量元素及其在加工转化中的行为研究进展[J]. 现代化工, 2016(7): 59-63.
DANG Jiatiao, XIE Qiang. Hazardous trace elements in coal and their behaviors during processing and utilization[J]. Modern Chemical Industry, 2016(7): 59-63.
- [35] 韦朝海, 廖建波, 胡芸. 煤的基本化工过程与污染特征分析[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1875-1883.
WEI Chaohai, LIAO Jianbo, HU Yun. Basic coal chemical processes and their pollution characteristics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(6): 1875-1883.
- [36] 单晓梅, 朱书全, 李中和, 等. 煤中有害微量元素对环境的影响及控制[J]. 选煤技术, 2003(3): 3-6.
- [37] 李扬, 张军营, 何北惠, 等. 煤热解气化过程中汞的形态转化和释放规律[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(10): 1775-1779.
LI Yang, ZHANG Junying, HE Beihui, et al. Mercury speciation and volatility during coal pyrolysis and gasification[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(10): 1775-1779.
- [38] 黄亚继, 金保升, 仲兆平, 等. 气化压力对煤气化过程中痕量元素迁移规律的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2008, 38(1): 92-96.
HUANG Yaji, JIN Baosheng, ZHONG Zhaoping, et al. Effect of gasification pressure on the occurrence of trace elements[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2008, 38(1): 92-96.
- [39] LI C. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1664-1683.
- [40] WU X, ZHANG X, YAN K, et al. Ash deposition and slagging behavior of Chinese Xinjiang high-alkali coal in 3 MWth pilot-scale combustion test[J]. Fuel, 2016, 181: 1191-1202.
- [41] 宋维健, 宋国良, 齐晓宾, 等. 准东高钠煤气化过程中 Na 的迁移转化规律[J]. 煤炭学报, 2016, 41(2): 490-496.
SONG Weijian, SONG Guoliang, QI Xiaobin, et al. Sodium transformation law of Zhundong coal during gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(2): 490-496.
- [42] 熊杰, 周志杰, 许慎启, 等. 碱金属对煤热解和气化反应速率的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(1): 192-198.
XIONG Jie, ZHOU Zhijie, XU Shenqi, et al. Effect of alkali metal on rate of coal pyrolysis and gasification[J]. CIESC Journal, 2011, 62(1): 192-198.
- [43] BAI Y, ZHU S, LUO K, et al. Coal char gasification in H_2O/CO_2 : Release of alkali and alkaline earth metallic species and their effects on reactivity[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 112: 156-163.
- [44] SONG G, QI X, SONG W, et al. Slagging behaviors of high alkali Zhundong coal during circulating fluidized bed gasification[J]. Fuel, 2016, 186: 140-149.
- [45] 刘炎泉, 程乐鸣, 季杰强, 等. 准东煤燃烧碱金属析出气、固相分布特性[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(3): 314-320.
LIU Yanquan, CHEN Leming, JI Jieqiang, et al. Distribution characteristics of alkali emission between gas and solid phase during Zhundong coal combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(3): 314-320.
- [46] 王常婕. 浅谈煤化工环境污染分析与防治[J]. 生物化工, 2016, 2(2): 59-60.
WANG Changjie. The analysis of the pollution from coal chemical industry and prevention[J]. Biological Chemical Engineering, 2016, 2(2): 59-60.