

高灰熔点煤气化特性的实验研究

周志豪, 张忠孝, 娄彤, 岳朴杰

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 研究高灰熔点煤气化特性,以水煤浆为气化原料,在沉降炉内进行了我国典型高灰熔点煤老矿中煤气化反应的实验研究.考察了气化温度和 O/C 摩尔比对合成气组分、碳转化率和冷煤气效率的影响.结果表明,在相同 O/C 摩尔比条件下,有效合成气体积分数、碳转化率及冷煤气效率随气化温度的升高而升高.在气化温度相同的条件下,随着 O/C 摩尔比的增加,CO₂ 的体积分数和碳转化率随之增大,而冷煤气效率呈现出先增大后减小的趋势.在实验条件下,老矿中煤的最佳 O/C 摩尔比为 0.90~1.05.

关键词: 高灰熔点煤; 水煤浆; O/C 摩尔比; 气化特性

中图分类号: TQ 546 **文献标志码:** A

Experimental Study on Gasification Characteristics of High Ash Slag Fusibility Coal

ZHOU Zhi-hao, ZHANG Zhong-xiao, LOU Tong, YUE Pu-jie

(School of Energy and Power Engineer, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to analyse the gasification characteristics of high ash slag fusibility coal with coal water slurry for use as gasification feedstock, the gasification reaction characteristics of Lao Kuang's coal were studied in a drop tube reactor. The effects of gasification temperature and O/C Molar ratio on the properties of gas products, carbon conversion and cold gas efficiency were investigated. The results indicate that the concentration of effective syngas, the rate of carbon conversion and the efficiency of cooled coal gas all increase with the increase of temperature at the same O/C Molar ratio condition. As the O/C Molar ratio increases, the rate of carbon conversion and the concentration of CO₂ increase and the efficiency of cooled coal gas shows a decreasing trend after the first increase at the same temperature condition. Under the experimental conditions, the best O/C Molar ratio of Lao Kuang's coal is 0.90~1.05.

Key words: *high ash slag fusibility coal; coal water slurry; O/C Molar ratio; gasification characteristics*

煤气化技术在我国工业生产中占有重要地位,是液体燃料合成、煤基化学品合成、先进的整体煤气化联合循环发电技术(IGCC)等领域的重要组成部分.相比于固定床和流化床,气流床气化技术以容量

收稿日期: 2013-12-11
第一作者: 周志豪(1988-),男,硕士研究生.研究方向:煤气化技术. E-mail:zhouzhihao_1222@sina.com
通讯作者: 张忠孝(1959-),男,教授.研究方向:清洁燃烧技术. E-mail:zhzhx222@163.com

大、效率高的优点成为现在煤气化技术的主要发展方向^[1-2]. 目前国内外气流床气化炉主要采用液态排渣方式,适应煤种多为低灰熔点煤. 占我国煤炭保有储量 57% 的高灰熔点煤只有通过提高气化温度和添加助熔剂等方法才能使其适应液态排渣方式,不过这两种方法都会带来运行成本的上升^[3]. 因此,开发适合我国高灰熔点煤的两段供氧非熔渣加压气流床气化技术具有十分重要的工业应用意义^[4].

影响高灰熔点煤气化的因素有很多,国内外的学者对此进行了大量研究^[5-8]. Lee 等^[9]利用管式炉对澳大利亚和印度尼西亚的两种高灰熔点煤煤粉的氧气气化特性进行了研究,分析了温度、氧煤比以及蒸汽煤比对碳转化率和合成气气体组分的影响. 陈国艳等^[10]在管式沉降炉上对我国高灰熔点煤淮南煤的煤粉气化特性进行了研究,并分析了不同温度下高灰熔点煤灰渣的熔融特性. 目前还没有学者在实验室装置上以水煤浆为原料对高灰熔点煤的气化特性作过研究. 因此,本文在 1 200~1 500 °C 范围内,对我国比较典型的高灰熔点煤贵州老矿中煤进行了水煤浆常压气流床气化特性的实验研究,考察了温度和 O/C 摩尔比对高灰熔点煤气化特性的影响,为开发适合我国高灰熔点煤的干排渣气化技术提供理论基础.

1 实验系统与研究方法

1.1 实验系统

水煤浆常压气化实验系统如图 1 所示,该实验系统由水煤浆供给系统、一维高温管式电加热炉、供气系统、锁渣罐、气体净化-检测系统及合成气燃烧炉等组成. 其中,一维高温管式沉降炉炉膛为长 2.1 m、内径 50 mm 的刚玉管,加热元件为硅钼棒(最高可控温度为 1 600 °C);水煤浆供给系统由煤浆罐、搅拌器、滤网、煤浆泵及雾化喷嘴等组成,煤浆泵为 JLM 系列电磁隔膜式计量泵;气体分析装置为武汉四方光电科技有限公司生产的 Gasboard-3100 烟气分析仪,可对 CO₂, CO, H₂, CH₄, O₂ 这 5 种气体成分进行在线实时监测.

实验采用的雾化喷嘴结构示意图如图 2 所示,该喷嘴为空气雾化式喷嘴,利用气体与水煤浆的摩擦,产生均匀而细密的雾化效果. 为了达到良好的雾化效果,同时又能保证喷嘴出口不被煤浆颗粒所堵,笔者经过多次的尝试,最终将喷嘴出口直径确定为 0.8 mm.

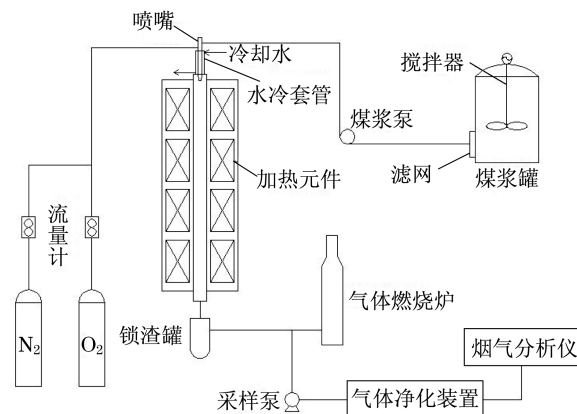


图 1 实验系统流程示意图

Fig.1 Flow diagram of the experimental system

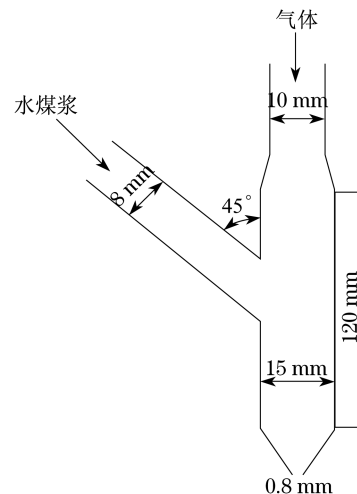


图 2 雾化喷嘴结构示意图

Fig.2 Atomizing nozzle structure diagram

1.2 实验煤样及工况

在高灰熔点煤气化特性实验中,选取贵州老矿中煤为实验煤种,其煤质特性及实验室制浆分析如表 1 所示(见下页). 为了使隔膜式计量泵和喷嘴出口不被煤浆颗粒所堵,制浆所选用的煤粉粒径均小于 75 μm . 设计给浆量约为 0.9 L/h,实验温度范围为 1 200~1 500 °C, O/C 摩尔比的范围为 0.8~1.2,煤浆在炉内恒温段的停留时间为 3 s 左右. 在表 1 中,下标 ad 代表煤的空气干燥基;DT 代表变形温度;ST 代表软化温度;FT 代表流动温度;水煤浆浓度指煤浆中煤的质量分数.

1.3 实验数据整理

碳转化率 η_c 是衡量煤中碳元素在气化过程中的利用程度的指标. 在气化过程中,煤中的碳将主要转变为煤气中的 CO, CO₂, CH₄, 未转化的碳则残留在飞灰和底渣中,从气化炉排出. 因此,可以利用灰

表 1 老矿中煤及水煤浆的特性分析

Tab.1 Characteristics analysis of Lao Kuang's coal and coal water slurry

工业分析/%				元素分析/%						高位发热量	灰熔融温度/℃			水煤浆	水煤浆密度/	低位发热量
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}		Q _{gr,ad} /	DT	ST	FT	浓度/%	(kg·m ⁻³)	Q _{net,ar} /
										(MJ·kg ⁻¹)						(MJ·kg ⁻¹)
2.52	29.03	26.13	42.32	57.36	3.56	0.65	6.21	0.83		22.37	1 270	1 410	1 470	50	950	22.04

平衡法求得碳转化率

$$\eta_c = \left(1 - \frac{w_{co,as} w_{car,c}}{w_{car,as} w_{co,c}}\right) \times 100\%$$

式中, $w_{co,as}$ 为煤中灰的质量分数; $w_{co,c}$ 为煤中碳的质量分数; $w_{car,as}$ 为气化炉底渣中灰的质量分数; $w_{car,c}$ 为气化炉底渣中碳的质量分数.

冷煤气效率 η_d 即单位质量煤产生的煤气热值与单位质量煤的热值之比,其计算式为

$$\eta_d = \frac{h_{H_2} + h_{CO} + h_{CH_4}}{h_{coal}} \times 100\%$$

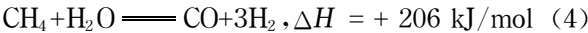
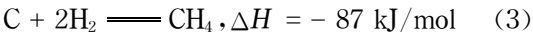
式中, h_{H_2} , h_{CO} 和 h_{CH_4} 分别为合成气中 H_2 , CO 和 CH_4 的热值; h_{coal} 为煤的热值.

2 实验结果与分析

2.1 温度对合成气组分的影响

在煤气化过程中,温度是影响合成气组分的重要因素.图 3 为 O/C 摩尔比为 0.90 和 1.05 的工况下温度对合成气组分的影响. ΔH 代表化学反应过程中的焓变.从图 3 中可以看出,在 O/C 摩尔比为 0.9 的情况下,随着气化温度的升高,CO 的体积分数不断升高,而 CO_2 的体积分数却成完全相反的趋势.这主要是由于反应(1)为强吸热反应,温度的升高有利于气化反应向正方向进行^[9],生成更多的 CO,同时,随着 C 与 CO_2 反应速率的加快,消耗了更多的 CO_2 .合成气中的 CH_4 在气化反应初期主要是

由挥发份的析出而形成的,随着反应的进行,甲烷通过反应(3)和反应(4)进行合成与分解^[11].由图 3 可知,随着炉内温度的上升,甲烷的体积分数逐渐减少并趋向于零,这是由于反应(3)为放热反应,而反应(4)为吸热反应.温度的升高有利于甲烷蒸汽的重整反应却不利于甲烷的合成,导致了合成气中甲烷的体积分数随温度的升高逐渐减小,这与陈国艳等^[10]的研究结果一致.当 O/C 摩尔比为 1.05 时,随着气化温度的升高, CO_2 , CO 和 CH_4 的体积分数的变化趋势均与 O/C 摩尔比为 0.90 时的情况一致.



同样,从图 3 中可以看出,在 O/C 摩尔比为 0.90 和 1.05 这两种情况下,当反应温度从 1 200 ℃ 上升至 1 500 ℃ 时, CO_2 的体积分数分别下降 14.97% 和 14.22%, CO 的体积分数上升 15.97% 和 15.96%. CO_2 体积分数的下降量与 CO 体积分数的上升量基本相同,而 H_2 的体积分数几乎不变,这可能是由于在 1 200 ℃ ~ 1 500 ℃ 范围内,随着气化温度的提高, C 与 CO_2 反应速率的提升量远大于 C 与 H_2O 反应速率的提升量,表明在高温条件下,对于老矿中煤,气化温度对反应(1)的影响比对反应(2)的影响要大.

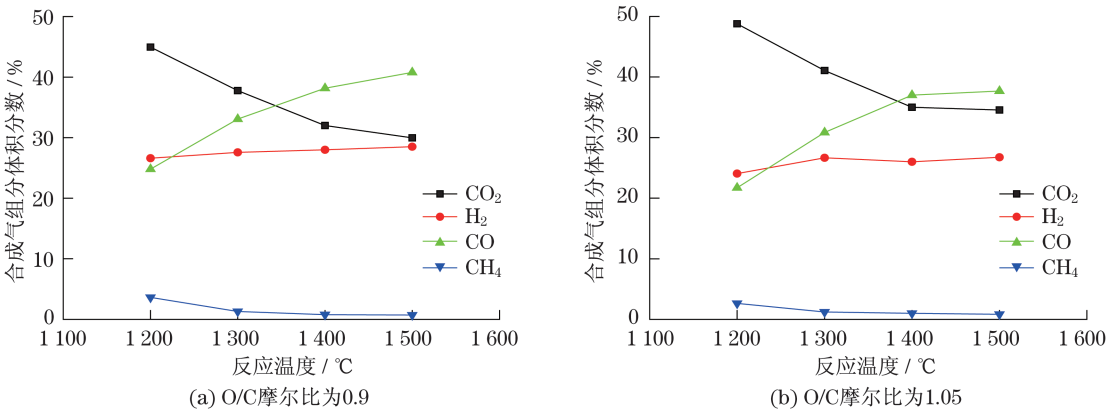


图 3 温度对合成气组分的影响

Fig.3 Effect of temperature on syngas components

2.2 O/C 摩尔比对合成气组分的影响

在计量泵给浆稳定的情况下,可以通过给氧量及核算的漏风量来调节 O/C 摩尔比,实验中 O/C 摩尔比的变化范围为 0.80~1.20. 图 4 是在 1 200~1 500 °C 工况下,不同 O/C 摩尔比对合成气组分的影响.从图 4 中可以看出,在不同反应温度下,随着 O/C 摩尔比的增加,合成气中 CO₂ 的体积分数不断上升,而 CO 和 H₂ 的体积分数却呈现出明显相反的趋势,这主要是由于随着 O/C 摩尔比的增加,炉内参与反应的氧气量上升,使得炉内 C 及可燃气 CO、H₂、CH₄ 与 O₂ 的燃烧反应得到加强,生成了更多的 CO₂. 同时由于参与气化反应的 C 减少,削弱了反应(1)和反应(2),使由气化反应所生成的 CO 和 H₂ 含量下降.

从图 4 中还可以看出,在 1 200~1 500 °C 工况下,当 O/C 摩尔比为 0.90~1.05 时,合成气中 CO 和 CO₂ 的体积分数变化幅度均不大;而当 O/C 摩尔比为 1.05~1.20 时,两种气体的体积分数的变化幅度均相对较大.以 1 400 °C 工况为例,O/C 摩尔比为 0.90~1.05 时,CO 的体积分数下降 1.07%,CO₂ 的体积分数上升 0.91%;O/C 摩尔比为 1.05~1.20

时,CO 的体积分数则下降 10.26%,而 CO₂ 的体积分数上升 17%,这可能是由于,一方面随着 O/C 摩尔比的上升,炉内由燃烧反应所生成的 CO₂ 含量上升,CO₂ 体积分数的提高有助于 C 与 CO₂ 反应速率的提升,生成更多的 CO;另一方面 O/C 摩尔比的上升使更多的 C 与 O₂ 燃烧,参与反应(1)的 C 减少,使合成气中 CO 的体积分数下降.在气化反应中,上述两方面的因素成互相竞争的关系.在本实验条件下,当 O/C 摩尔比为 0.90~1.05 时,由于受这两方面的因素相互制约,CO 和 CO₂ 的体积分数变化幅度均不大;而当 O/C 摩尔比为 1.05~1.20 时,由于更多的 C 与 O₂ 进行了燃烧反应,降低了反应(1)的反应速率,使得 CO 的体积分数有较大幅度的下降,而 CO₂ 的体积分数则上升趋势明显.

2.3 温度和 O/C 摩尔比对碳转化率的影响

从图 5(见下页)中可以看出,在相同 O/C 摩尔比下,老矿中煤的碳转化率随着气化温度的升高而增加,这主要是由于温度的升高,增加了煤焦中碳原子的能量,使构成煤的芳香环中的碳键易断裂,因此,提高温度一般有利于提高煤焦与 CO₂、煤焦与水

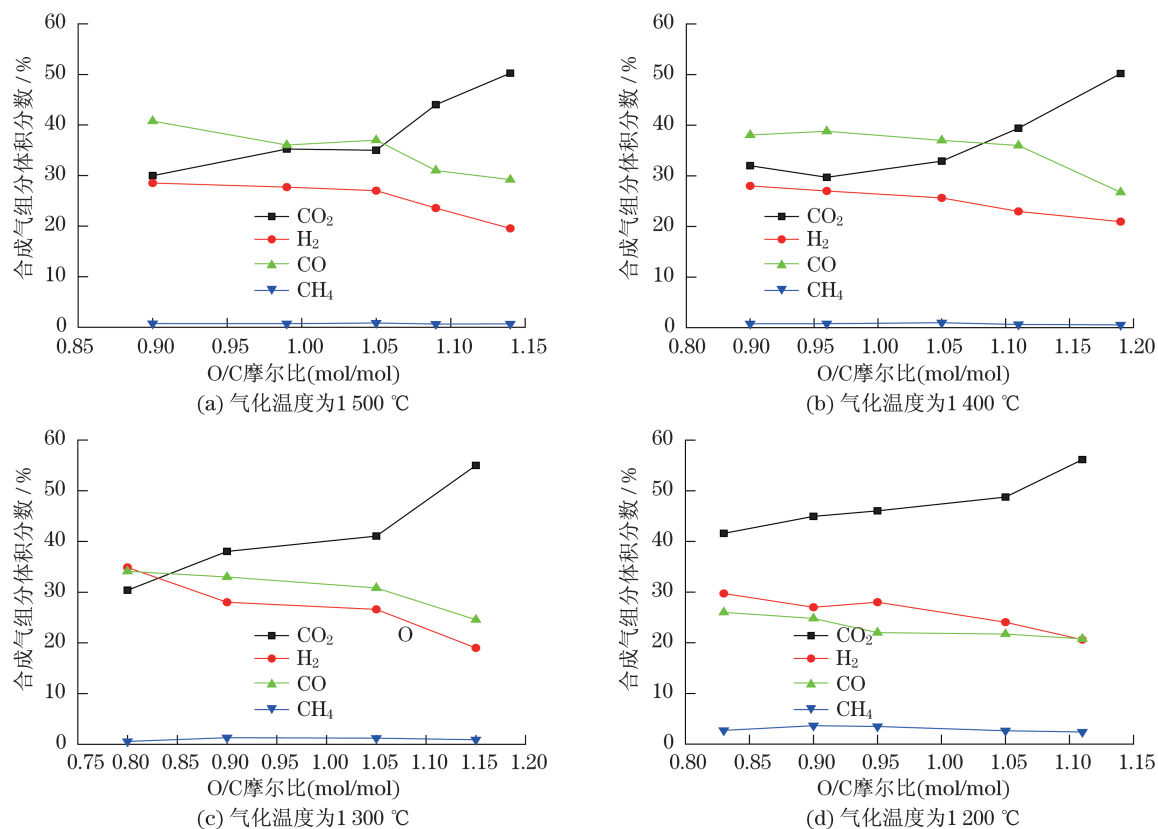


图 4 不同 O/C 摩尔比对合成气组分的影响

Fig.4 Effects of different O/C Molar ratio on syngas components

蒸气的反应速度. 在相同的停留时间下, 使合成气中产生了更多的 CO 和 H_2 , 同时也使碳转化率得到了提升. 当反应温度为 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ (即超过老矿中煤的灰熔融温度) 时, 老矿中煤的碳转化率较之 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时有明显的提升, 这表明在达到并超过煤灰熔融温度时, 煤焦颗粒表面先进行反应而生成灰的部分的熔融并没有影响到煤焦的气化反应活性, 这与陆成等^[12]的研究结果并不相同.

从图 5 中还可以看出, 在气化温度相同的情况下, 随着 O/C 摩尔比的增加, 老矿中煤的碳转化率逐渐上升, 这主要是因为 O/C 摩尔比较低时, 炉内的煤浆过量, 没有足够的氧量与之反应, 而 C 与 H_2O 的反应速率较慢, 在 3 s 左右的停留时间内没有能够充分地反应, 导致了碳转化率较低. 随着 O/C 摩尔比的提高, 更多的 C 与 O_2 发生了反应, 从而使碳转化率得到了提升.

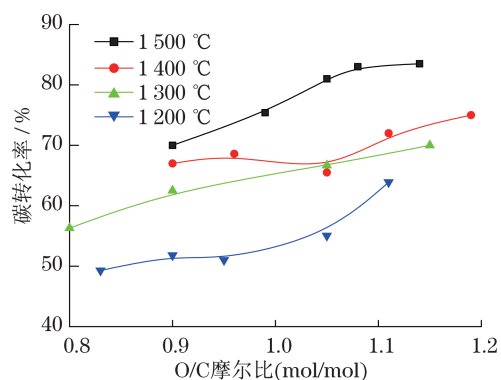


图 5 不同温度和 O/C 摩尔比对碳转化率的影响

Fig.5 Effects of different temperature and O/C Molar ratio on the rate of carbon conversion

2.4 温度和 O/C 摩尔比对冷煤气效率的影响

对于冷煤气效率, 从图 6 中可以看出, 当 O/C 摩尔比相同时, 随气化温度的升高, 冷煤气效率逐渐升高, 这是由于温度的升高, 不仅使碳转化率提高, 还使合成气中的有效气体成分得到了提升, 最终提高了冷煤气效率.

从图 6 中还可以看出, 在反应温度相同的情况下, 随着 O/C 摩尔比的上升, 冷煤气效率呈先增大后减小的趋势, 这可能是由于随着 O/C 摩尔比的增加, 碳转化率增加, 煤中更多的 C 转化为合成气中的 CO 和 CO_2 , 同时, 合成气中的可燃气体 CO , H_2 和 CH_4 等的燃烧份额也随之增加, CO_2 和 H_2O 含量增加, 从而导致合成气中 CO 和 H_2 的含量下降. 在两方面因素的共同作用下, 导致冷煤气效率出现了先增大后减小的趋势. 在图 6 中, 温度为

$1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 冷煤气效率在 O/C 摩尔比大于 1.05 后急剧下降, 这可能是由于当 O/C 摩尔比大于 1.05 后, 合成气中 CO_2 的含量急剧上升, 导致了有效气体成分的降低, 冷煤气效率下降明显. 综合考虑碳转化率和冷煤气效率两方面的因素, 在本文的实验条件下, 老矿中煤的最佳 O/C 摩尔比为 0.90~1.05.

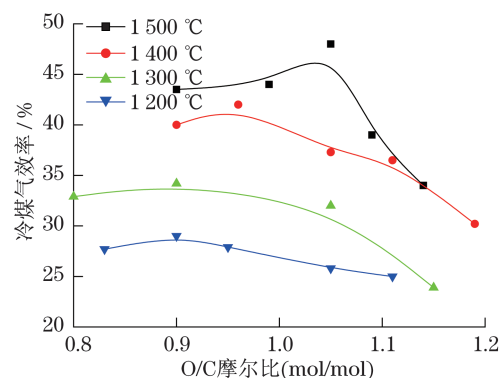


图 6 不同温度和 O/C 摩尔比对冷煤气效率的影响

Fig.6 Effects of different temperature and O/C Molar ratio on the efficiency of cooled coal gas

3 结 论

a. 温度是影响高灰熔点煤气化特性的重要因素. 在实验条件下, 温度在 $1\,200\sim1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内, 随着气化温度的升高, 合成气中 CO 和 H_2 含量升高, CO_2 含量不断降低, CH_4 的体积分数逐渐减少并趋向于零, 同时, 老矿中煤的碳转化率和冷煤气效率也逐渐升高, 并分别最高达到 80.3% 和 47.6%. 对于老矿中煤, 温度对反应 (1) 的影响要大于对反应 (2) 的影响.

d. 当气化温度超过煤的灰熔点时, 老矿中煤的碳转化率与冷煤气效率随着温度的增加继续增大. 这表明在达到煤灰熔融温度时, 煤焦颗粒表面先进行反应而生成灰的熔融并未产生阻碍煤焦气化反应活性的效果.

c. O/C 摩尔比对高灰熔点煤气化特性的影响很大. 实验结果表明, 在相同反应温度下, 随着 O/C 摩尔比的增加, CO_2 含量和碳转化率增加, CO 和 H_2 的含量减小, 冷煤气效率则出现了先增大后减小的趋势. 结合碳转化率和冷煤气效率两方面的因素, 在实验条件下, 老矿中煤的最佳 O/C 摩尔比为 0.90~1.05.

(下转第 531 页)

3 结 论

对细长腔体内冷热壁面位于侧壁不同位置时的对流换热问题进行了数值模拟. 模拟结果表明:

a. 冷热壁面对称分布时, Nu_{av} 是 Ra 的增函数, 并且增幅随 Ra 的增大而增大; 在相同的 Ra 下, 冷热壁面位于侧壁中部时的 Nu_{av} 最大, 对流换热作用最强.

b. 冷热壁面不对称分布时, 在本文所设置的高宽比下, 热壁面位于左侧壁中部、冷壁面位于右侧壁上部时的 Nu_{av} 最大, 而热壁面位于上部、冷壁面位于下部时的对流换热作用最小.

参考文献:

- [1] Ben N K, Chouikh R, Kerkeni C, et al. Numerical study of the natural convection in cavity heated from the lower corner and cooled from the ceiling[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(7): 772 - 775.
- [2] Das P K, Mahmud S, Tasnim S H, et al. Effect of surface waviness and aspect ratio on heat transfer inside a wavy enclosure [J]. International Journal for Numerical

Methods in Heat & Fluid Flow, 2003, 13 (8): 1097 - 1122.

- [3] Deng Q H, Tang G F, Li Y G. A combined temperature scale for analyzing natural convection in rectangular enclosures with discrete wall heat sources [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45(16): 3437 - 3446.
- [4] Nithyadevi N, Kandaswamy P, Sivasankaran S. Natural convection in a square cavity with partially active vertical walls: time-periodic boundary condition [J]. Mathematical Problems in Engineering, 2006, 206: 1 - 16.
- [5] 李娜, 李志信, 过增元. 封闭空间内小尺度等温竖板自然对流的三维效应[J]. 上海理工大学学报, 2003, 25 (3): 218 - 220.
- [6] 毛正荣, 赵巍, 张华, 等. 低温冷柜内空气的传热与流动特性研究[J]. 上海理工大学学报, 2003, 25 (1): 21 - 23.
- [7] Corcione M. Effects of the thermal boundary conditions at the sidewalls upon natural convection in rectangular enclosures heated from below and cooled from above [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2003, 42 (2): 199 - 208.

(编辑: 丁红艺)

(上接第 526 页)

参考文献:

- [1] 许世森, 张东亮, 任永强. 大规模煤气化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 徐越, 吴一宁, 危师让. 二段式干煤粉气流床气化技术的模拟研究与分析[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23 (10): 186 - 190.
- [3] 王洋, 吴晋沪. 中国高灰、高硫、高灰熔融性温度煤的灰熔聚流化床气化[J]. 煤化工, 2005, 177(2): 3 - 5.
- [4] 樊俊杰. 两段供氧气流床气化及其辐射废锅内流动与传热特性的研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2012.
- [5] Kim Y J, Lee J M, Kim S D. Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube[J]. Fuel, 2000, 79 (1): 69 - 77.
- [6] Kim Y J, Lee S H, Kim S D. Coal gasification characteristics in a downer reactor[J]. Fuel, 2001, 80 (13): 1915 - 1922.

- [7] 乌晓江, 张忠孝, 徐雪元, 等. 高灰熔点煤气化特性及灰渣熔融特性的研究[J]. 动力工程学报, 2011, 31 (7): 557 - 562.
- [8] 王婧, 张忠孝, 金晶, 等. 中国典型煤种煤焦水蒸气气化反应特性研究[J]. 上海理工大学学报, 2009, 31 (2): 139 - 144.
- [9] Lee J G, Kim J H, Lee H J. et al. Characteristics of entrained flow coal gasification in a drop tube reactor [J]. Fuel, 1996, 75(9): 1035 - 1042.
- [10] 陈国艳, 张忠孝, 代百乾, 等. 气流床固态排渣实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(23): 73 - 79.
- [11] 肖睿, 金保升, 熊源泉, 等. 温度对中试规模的喷动流化床煤部分气化行为的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2005, 11(5): 395 - 399.
- [12] 陆成, 张忠孝, 乌晓江, 等. 气化参数对气流床粉煤气化影响实验研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(2): 49 - 53.

(编辑: 石 瑛)