

温度及氧碳比对气化炉内颗粒物性质的影响

祝庆瑞, 郭庆华, 廖胡, 梁钦锋, 于广锁

(煤气化教育部重点实验室(华东理工大学), 上海市 徐汇区 200237)

Effects of Temperature and Oxygen and Carbon Ratio on Particle Property in Gasifier

ZHU Qingrui, GUO Qinghua, LIAO Hu, LIANG Qinfeng, YU Guangsuo

(Key Laboratory of Coal Gasification (East China University of Science and Technology), Ministry of Education, Xuhui District, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: On the laboratory scale opposed multi-burner gasifier (OMBG), effects of temperature and oxygen and carbon ratio on particle properties were studied, and the formation mechanism were investigated. The results show that, as temperature increases, there are more spherical particles and concentration of S, Fe, Na and fine particles are higher on particles surface. As oxygen and carbon ratio increases, proportion of particles increases and carbon content in particles decreases. Oxygen and carbon ratio has little influence on concentration of S, Fe, Na, Al, Si on particles' surface. Oxygen and carbon ratio has obvious influence on particle size distribution. When oxygen and carbon ratio is 1.0, there are more fine particles and size of coarse particle is smaller. When oxygen and carbon ratio is 1.1, more coarse particles generate during gasification and more fine particles aggregate together. When oxygen and carbon ratio is 0.9, size distribution of particles distributes among them.

KEY WORDS: opposed multi-burner gasifier; coal-water slurry; particle; temperature; oxygen and carbon ratio

摘要: 基于多喷嘴对置式水煤浆气化炉热态试验平台, 以水煤浆为气化原料, 氧气为氧化剂, 研究温度和氧碳比对颗粒物性质的影响, 并探讨其形成机制。研究表明: 温度越高, 生成的球形颗粒越多, 颗粒表面 S、Fe、Na 元素的含量也越高, 细颗粒物百分含量越大。随着氧碳比的增大, 细颗粒生产量增多, 颗粒含碳量下降, 氧碳比为 1.1 时细颗粒主要以团聚体的形式存在; 氧碳比对 S、Fe、Na、Al 和 Si 等元素在颗粒表面含量的影响较小; 氧碳比对颗粒粒径分布的影响较明显, 氧碳比为 1.0 时产生的细颗粒最多, 粗颗粒粒径更小, 氧碳比为 1.1 时产生的粗颗粒最多, 细颗粒团聚体也较多, 氧碳比为 0.9 时, 颗粒物粒径分布居于两者之间。

基金项目: 国家自然科学基金项目(20876048); 国家重点基础研究发展计划项目(973 项目)(2010CB227004)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (20876048); The National Basic Research Program of China (973 Program) (2010CB227004)。

关键词: 多喷嘴对置式气化炉; 水煤浆; 颗粒物; 温度; 氧碳比

0 引言

煤炭气化技术, 尤其是高压、大容量气流床气化技术, 是洁净煤技术的龙头和关键^[1]。煤在气化过程中不但生成目标产品合成气, 同时还生成副产品颗粒物和熔渣。其中颗粒物由于比表面积很大, 很容易富集大量有毒的重金属元素(如铅、镉等), 严重危害人类健康, 同时造成环境污染^[2-4]; 另外, 气化炉内颗粒物由于运动轨迹的不同, 一部分随合成气一起离开气化炉, 另一部分进入熔渣中, 成为熔渣的一部分^[5], 即颗粒物的组成会对熔渣的性质产生一定的影响。因此, 煤燃烧或气化过程中形成的颗粒物的特性及其形成机制已经成为研究的热点。

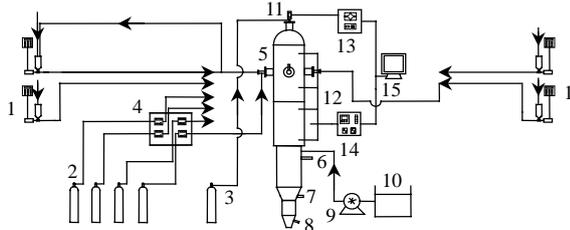
目前, 国内外的学者对流化床、锅炉中煤粉燃烧形成的颗粒物的特性及形成机制进行了大量的研究^[6-10]。水煤浆燃烧形成的颗粒特性有一定的研究^[11-14], 但对水煤浆气化过程中不同阶段的颗粒物的性质却鲜有报道, 因此, 无论是完善气化技术的基础研究还是优化工业技术, 研究多喷嘴对置式水煤浆气化炉内颗粒物的特性及操作条件对颗粒物特性的影响都是必要的。本文以扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)、能谱分析(energy dispersive X-ray spectrum, EDS)和马尔文激光粒度仪为测试手段, 研究了温度及氧碳比对多喷嘴对置式水煤浆气化炉中颗粒物特性的影响。

1 实验部分

1.1 实验流程

多喷嘴对置式水煤浆气化热态试验流程如图 1 所示。实验中采用氧气作为氧化剂, 水煤浆作为气

化原料，水煤浆由带有液晶显示屏的螺杆泵输送，经喷嘴内通道进入气流床气化炉内；氧气由氧气钢瓶提供，由气体质量流量计控制计量后，经喷嘴外通道进入炉膛内。氧气与水煤浆在炉内剧烈撞击燃烧，进一步气化反应生成合成气，合成气经洗涤冷却室冷却后放空，实验结束后采用氩气吹扫炉膛。喷嘴为双通道；气化炉炉膛高约 2 200 mm，内径 300 mm，气化室出口处内径为 100 mm。



1—煤浆泵；2—氧气钢瓶；3—氮气钢瓶；4—气体质量流量计；5—喷嘴；6—合成气出口 7 排水口；8—排渣口；9—冷却水泵；10—水槽；11,13—火焰监测系统；12—热电偶或取样管；14—质谱仪；15—电脑。

图 1 热模实验装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.2 实验原料及实验条件

实验所用水煤浆为自制水煤浆，制浆用煤粉为神府煤和北宿煤的混煤(神府煤/北宿煤比为 7:3)磨制而成，神府煤和北宿煤的工业分析及元素分析如表 1 所示。混煤的粒径分布如图 2 所示，其平均粒径为 51.9 μm，实验条件如表 2 所示。

表 1 煤的工业分析和元素分析

Tab. 1 Proximate and Ultimate analysis of coal

煤	工业分析/%				元素分析/%					灰熔点 FT/℃
	M	A	V	FC	C	H	N	S	O	
神府	3.20	6.23	35.05	55.52	75.93	4.58	0.93	0.27	8.86	1259
北宿	3.05	10.64	36.89	49.42	70.64	7.14	1.25	2.11	5.17	1115

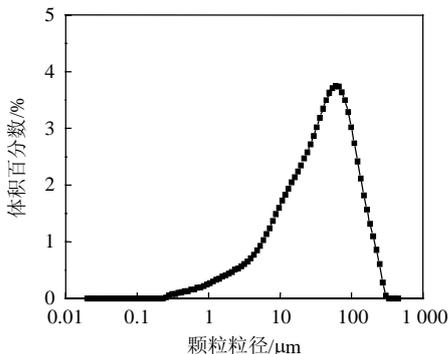


图 2 混煤粒径分布

Fig. 2 Size distributions of mixed coal particles

表 2 水煤浆气化试验条件

Tab. 2 Experiment conditions of coal gasification

煤	煤浆浓度/%	煤浆质量流量/(kg/h)	氧气流量/(m ³ /h)	氧碳比(摩尔比)
神府和北宿混煤	62	41	15	0.9
	62	41	17	1.0
	62	41	19	1.1

1.3 取样方法

取样系统由高温水冷取样管、过滤装置、流量计和抽气泵组成，如图 3 所示。实验过程中首先通过质量流量计控制氩气的流量，由质谱仪测得的氩气含量反算出气化炉内的气速，再通过调节取样系统的流量计来保证等速取样。取样口位于撞击平面下方，距喷嘴平面 960 mm。

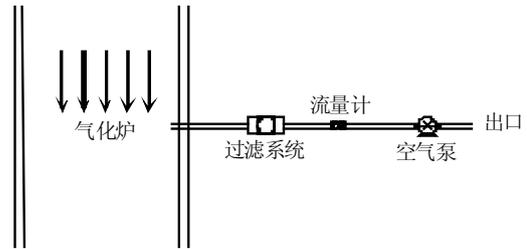


图 3 取样系统

Fig. 3 Sample collection system

1.4 分析测试方法

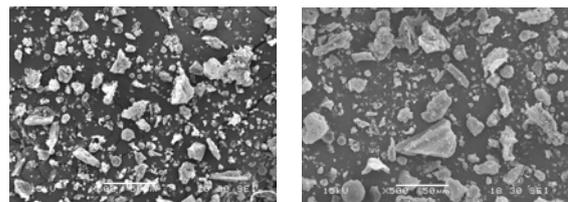
颗粒物粒径的分析在马尔文激光粒度仪上进行，试验过程中采用水洗的方式将样品收集于取样瓶中，在进行粒径分析前，先在超声波清洗机中进行预处理，使取样瓶中颗粒物分布均匀，形成均匀的悬浮液。再取部分悬浮液样品在马尔文激光粒度仪上进行测试。颗粒物的形态及其表面元素分布分别在电子扫描电镜和能谱仪上进行。试验过程中先对样品悬浮液进行抽滤，再在恒温干燥箱中，105 °C 下烘 2h，得到干燥的样品。分析颗粒物中碳含量是通过在高温马弗炉中进行颗粒物烧灰过程，得到颗粒物烧灰过程前后质量差，从而计算得到颗粒物中碳含量。

2 实验结果与讨论

2.1 温度对颗粒物性质的影响

2.1.1 温度对颗粒物形态的影响

根据文献报道^[15-16]，随燃烧温度升高，颗粒物的排放量增大。较高温度下生成的颗粒物表面粗糙，变形和破碎强烈，熔融表面粘附细微粒子。由图 4 可看出，温度对颗粒物形态的影响非常明显，



(a) 1350 °C

(b) 1200 °C

图 4 不同温度下生成颗粒物的 SEM

Fig. 4 SEM of particles generated at different temperatures

由于混煤的灰熔点为 $1\ 225\ ^\circ\text{C}$ ，当气化炉炉膛温度为 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 时，温度高于灰熔点，导致熔化的颗粒更多，由此产生的球形颗粒的比例也更大。此外，温度高也会导致易挥发元素的挥发量增大，颗粒更易破碎，从而凝结的球形颗粒也越多。而当炉膛温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时，温度低于灰熔点，形成的球形颗粒相对较少。

2.1.2 温度对颗粒物表面元素分布的影响

不同温度下形成的颗粒物表面元素分布如图 5 所示。由图 5 可以看出，温度为 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 时 S、Fe、Na 元素的含量明显要高于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时的含量，这是由于气化炉内为还原性气氛，S、Na 随着温度的升高，挥发量增加，而 Fe 元素在还原性气氛中被还原为低价态，挥发性增强，这些元素在颗粒物表面所占比例都有所上升。

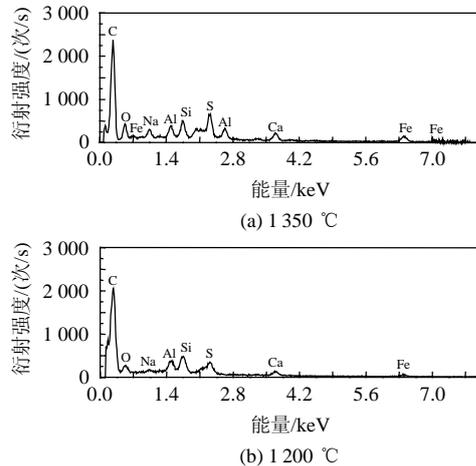


图 5 温度对颗粒物表面元素含量的影响
Fig. 5 Influence of temperature on particles surface element content

2.1.3 温度对颗粒物粒径分布的影响

由图 6 可以看出，温度对颗粒物粒径分布的影响非常明显。温度升高，颗粒物粒径分布的峰值所对应位置相应减小；颗粒物中小颗粒所占比例上

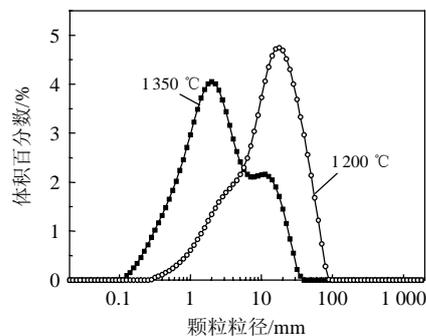


图 6 不同温度时颗粒物的粒径分布
Fig. 6 Particles size distributions at different temperatures

升。这表明温度不仅影响颗粒物中大小颗粒的比例，还影响颗粒物粒径分布峰值的位置。

Bart Buhre 等^[17]的研究表明，随着氧气含量的升高，温度对小颗粒形成的影响越来越明显，而水煤浆气化所用的氧化剂为纯氧，因此，温度在气化颗粒物的形成过程中的影响将非常明显，高温下生成的小颗粒的数量远大于低温下生成的小颗粒的数量。实验结果与 Bart Buhre 等的研究结论一致。

2.2 氧碳比对颗粒物性质的影响

2.2.1 氧碳比对颗粒物形态的影响

不同氧碳比时颗粒物的形态特征如图 7 所示。可以看出，氧碳比为 0.9 时形成的大尺度颗粒物主要为不规则形态颗粒，球形颗粒物较少。氧碳比为

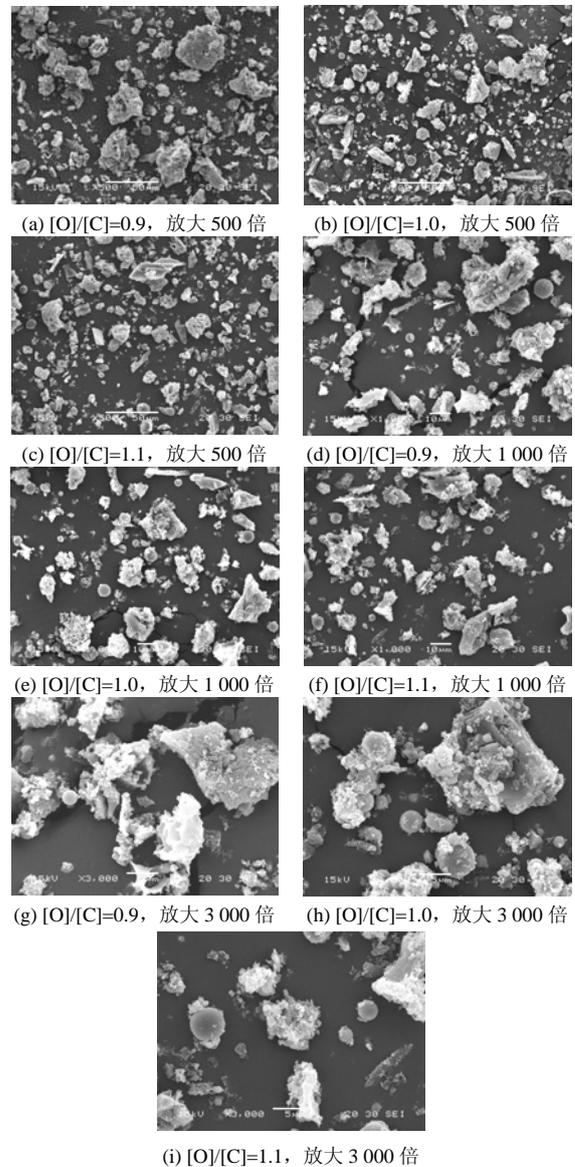


图 7 不同氧碳比时颗粒物形态
Fig. 7 SEM of particles under different ratios of oxygen and carbon

1.0 时球形颗粒的含量相对较多，小球形颗粒多以单个颗粒的形式存在。氧碳比为 1.1 时球形颗粒最多，细颗粒主要以细颗粒物团聚体形式存在。这是由于随着氧气量的增加，煤颗粒碳转化率上升，同时颗粒粒径相应减小且矿物质挥发量增加，所以球形颗粒物的生成量就多。而氧碳比为 1.1 时，煤颗粒粒径缩小程度更大，矿物质熔合概率增大，小颗粒团聚体较多。

不同氧碳比时颗粒物表面元素分布及含碳量的变化分别如图 8 和图 9 所示。由图可以看出，氧

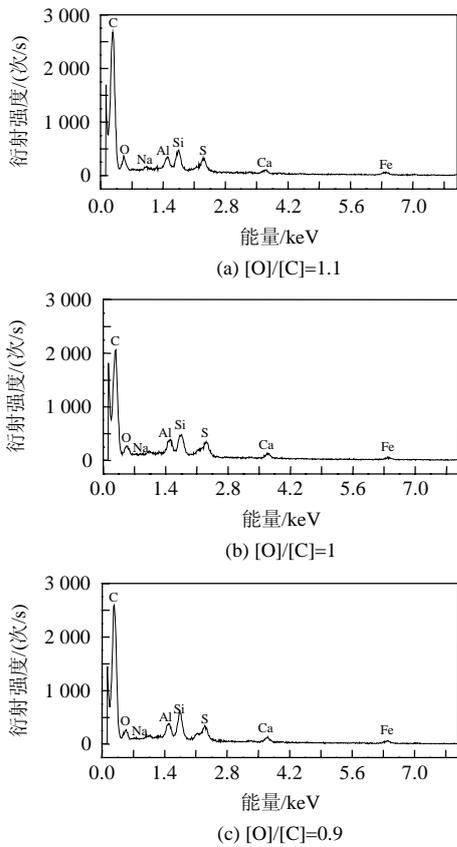


图 8 不同氧碳比时颗粒物表面元素分布
Fig. 8 Element content on particles surface under different ratios of oxygen and carbon

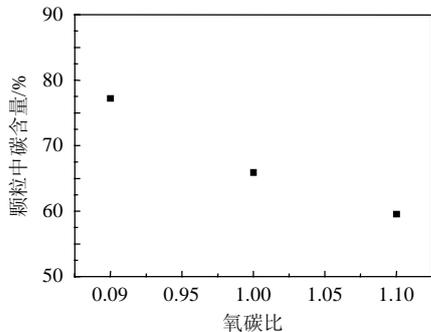


图 9 不同氧碳比时颗粒物的碳含量
Fig. 9 Carbon content of particles at different conditions

碳比对颗粒中碳元素的含量影响较大，而对 S、Fe、Na、Al 和 Si 等元素的影响较小。由于所取颗粒物大多是气化炉内的飞灰颗粒，其碳黑含量较高且在取样点处气化反应仍未完全结束，因此所取颗粒物质的碳含量整体偏高，颗粒含碳量随着氧碳比的增大而明显降低。

2.2.2 氧碳比对颗粒物粒径分布的影响

由图 10 可以看出，氧碳比对颗粒物粒径的影响也较明显，氧碳比为 1.0 时产生的细颗粒更多 (10~100 μm 之间的颗粒数量更高, 100 μm 以上颗粒数量更少)，氧碳比为 1.1 时粗颗粒数量最高，细颗粒最少。氧碳比为 0.9 时，颗粒物粒径分布居于两者之间。这是因为氧碳比为 0.9 时碳转化率最低，颗粒物中未燃碳含量高，氧碳比为 1.1 时碳转化率最大，矿物质挥发量最多，形成的小颗粒团聚体也多，另煤中矿物质颗粒熔合概率增大，由煤颗粒熔合形成的粗颗粒增多，细颗粒减少，从而导致这 2 种工况下的粗颗粒数量都要高于氧碳比为 1.0 时粗颗粒的含量。细颗粒的趋势相反。

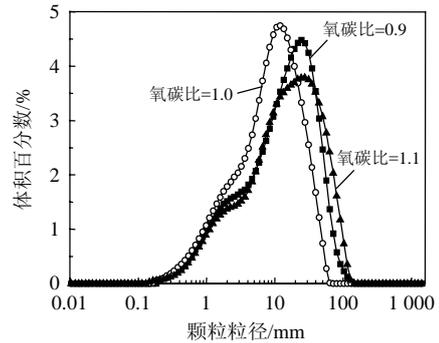


图 10 氧碳比对颗粒物的粒径分布的影响
Fig. 10 Size distribution of particles under different ratios of oxygen and carbon

3 结论

通过在水煤浆气化炉小型实验装置上进行实验，研究温度和氧碳比对气化炉中颗粒性质的影响，得出以下结论：

1) 温度对颗粒的形态、表面元素分布及颗粒的粒径分布的影响都较明显；温度越高，生成的球形颗粒物越多，颗粒物中 S、Fe、Na 元素的含量也越高，小颗粒物所占比例越大。

2) 根据 SEM 的结果，氧碳比为 0.9 时形成的大尺度颗粒物主要为不规则形态颗粒，球形颗粒物较少。氧碳比为 1.0 时球形颗粒的含量相对较多，小球形颗粒多以单个颗粒的形式存在。氧碳比为 1.1 时，细颗粒主要以细颗粒物团聚体形式存在。

3) 氧碳比对颗粒中碳元素的含量的影响较大, 而对 S、Fe、Na、Al 和 Si 等元素的影响较小, 随着氧碳比的增大, 颗粒含碳量下降。

4) 根据粒径分布的结果, 氧碳比对颗粒物粒径的影响较明显, 氧碳比为 1.0 时产生的细颗粒更多, 氧碳比为 1.1 时产生的粗颗粒最多, 细颗粒团聚体也较多, 氧碳比为 0.9 时, 颗粒物粒径分布居于两者之间。

参考文献

- [1] 于广锁, 牛苗任, 王亦飞, 等. 气流床煤气化的技术现状和发展趋势[J]. 现代化工, 2004, 24(5): 23-26.
Yu Guangsuo, Niu Miaoren, Wang Yifei, et al. Application status and development tendency of coal entrained-bed gasification[J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(5): 23-26(in Chinese).
- [2] Chow J C, Watson J G. Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model[J]. Journal of Energy and Fuels, 2002, 16(2): 222-260.
- [3] Flemming F, Kim D J, Peter R. Trace elements from combustion and gasification of coal-an equilibrium approach[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1994, 20(2): 115-138.
- [4] 高翔鹏, 徐明厚, 姚洪, 等. 燃煤锅炉可吸入颗粒物排放特性及其形成机制的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 11-17.
Gao Xiangpeng, Xu Minghou, Yao Hong, et al. Experimental study on emission characteristics and formation mechanisms of PM₁₀ from a coal-fired boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(17): 11-17(in Chinese).
- [5] Lawrence J S, Peter L R. The partitioning of particles between slag and fly ash during coal gasification[C]//Gasification Technologies Conference, San Francisco, 2007.
- [6] Yan L, Gupta R, Wall T F. Fragmentation behavior of pyrite and calcite during high-temperature processing and mathematical simulation[J]. Journal of Energy and Fuels, 2001, 15(2): 389-394.
- [7] 肖键, 周永刚, 赵虹. 混煤燃烧过程中飞灰颗粒排放特性试验[J]. 煤炭学报, 2006, 31(6): 794-798.
Xiao Jian, Zhou Yonggang, Zhao Hong. Characteristics experimental of fly ash release in combustion process of blended coal[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(6): 794-798(in Chinese).
- [8] Quann R J, Neville M, Sarofim A F. A laboratory study of the effect of coal selection on the amount and composition of combustion generated submicron particles[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 1990, 74(1-6): 245-265.
- [9] 陶叶, 徐明厚, 于敦喜, 等. 煤粉粒径及燃烧工况对 PM₁₀ 排放特性的影响[J]. 煤炭转化, 2006, 29(1): 53-57.
Tao Ye, Xu Minghou, Yu Dunxi, et al. Effects of coal particle size and combustion conditions on PM₁₀ emission[J]. Coal Conversion, 2006, 29(1): 53-57(in Chinese).
- [10] 岳勇, 姚强, 宋蕾, 等. 不同煤燃烧源排放的 PM₁₀ 形态及重金属分布的对比研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 33-38.
Yue Yong, Yao Qiang, Song Qiang, et al. Comparative study on PM₁₀ microstructure and heavy metals distribution in emissions of coal combustion sources[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 33-38(in Chinese).
- [11] 张光学, 刘建忠, 周俊虎, 等. 水煤浆燃烧可吸入颗粒物分布及排放规律[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2008, 42(10): 1817-1821.
Zhang Guangxue, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, et al. Size distribution and emission characteristics of inhalable particulate from coal water slurry boiler[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2008, 42(10): 1817-1821(in Chinese).
- [12] 陈厚涛, 赵兵, 徐进, 等. 燃煤飞灰超细颗粒物声波团聚清除的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 28-32.
Chen Houtao, Zhao Bing, Xu Jin, et al. Experimental study on acoustic agglomeration of ultrafine fly ash particles[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 28-32(in Chinese).
- [13] 赵兵, 姚刚, 杨林军, 等. 燃煤细颗粒和颗粒团动力学特性的比较[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(8): 1-4.
Zhao Bing, Yao Gang, Yang Linjun, et al. Comparison of dynamical behavior between fine particles and aggregates from coal combustion [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(8): 1-4(in Chinese).
- [14] 兰泽全, 曹欣玉, 徐景德, 等. 水煤浆燃烧炉内固体残留物的微观分析[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(4): 407-411.
Lan Zequan, Cao Xinyu, Xu Jingde, et al. Microanalysis of solid residues from coal slurry fired furnace[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(4): 407-411(in Chinese).
- [15] 周永刚, 肖键, 赵虹. 混煤燃烧过程中温度对颗粒物生成特性影响的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 426-430.
Zhou Yonggang, Xiao Jian, Zhao Hong. Study on the effects of temperature on particulate matters formation during blended coal combustion[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(3): 426-430(in Chinese).
- [16] 吕建斌, 李定凯. 温度对煤粉燃烧生成的一次颗粒物特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(20): 24-29.
Lü Jianyi, Li Dingkai. Study on Primary PM features influenced by pulverized coal combustion at different burning temperature [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(20): 24-29(in Chinese).
- [17] Buhre B, Hinkley J, Gupta R, et al. Coal quality and fine formation during combustion[C]//21st International Pittsburgh Coal Conference, Osaka, 2004.



祝庆瑞

收稿日期: 2010-08-30。

作者简介:

祝庆瑞(1966), 男, 博士研究生, 高级工程师, 兖州煤业鄂尔多斯能化公司煤化工项目筹备处主任, 主要研究方向为气流床煤气化的工业化放大, zhuqingrui@sina.com。

(责任编辑 车德竞)