文章编号: 0253-2409(2013)04-0400-07

流化床气化炉半焦细粉水蒸气再气化特性及动力学研究

景旭亮1,2, 王志青1, 房倚天1

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所,山西太原 030001; 2. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要:利用热天平考察了流化床气化炉半焦细粉的水蒸气再气化特性及其动力学,并与相应的自制半焦及脱灰半焦细粉进 行了比较分析。结果表明,半焦细粉的再气化反应性随着温度的升高而增加。与自制热解半焦相比,半焦细粉的反应性较 高,这主要取决于比表面积的影响,而不同细粉的气化反应性差异还与其石墨化程度和灰含量有关。在此基础上,利用缩核 模型对半焦细粉的再气化行为进行了模型拟合并得到了动力学参数,从而为细粉的再气化提供了一定的理论指导。 关键词:半焦细粉;水蒸气气化;孔结构;气化动力学

中图分类号: TQ546 文献标识码: A

Steam re-gasification properties and kinetics of coal char fines derived from fluidized bed gasifier

JING Xu-liang^{1,2}, WANG Zhi-qing¹, FANG Yi-tian¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The steam gasification behavior and kinetics of coal char fines derived from fluidized bed gasifier were investigated by TGS-2 thermogravimetric analyzer. Their physical and chemical properties were also compared with the corresponding coal chars and demineralized char fines. The results show that the gasification reactivity of char fines increase with increasing temperature. Compared with the coal char from pyrolysis, the char fine has a larger surface area and leads to a higher gasification reactivity. The reactivity of different coal char fines are also affected by their carbon crystalline structure and ash content. Based on this, the gasification reactions are described by the shrinking core model and the kinetic parameters are obtained, so as to provide some theoretical guides for the gasification of coal char fines.

Key words: coal char fines; steam gasification; pore structure; gasification kinetics

流化床煤气化具有炉内物料均匀、操作温度温 和、成本低廉等优点。但随合成气带出的半焦细粉 (以下简称细粉)总量较大且残炭含量较高,导致其 总碳转化率较低^[1]。因此,细粉的高效利用直接关 系到流化床气化工艺的碳利用效率。

流化床气化炉细粉利用的途径主要有燃烧或循 环再气化。其中,再气化是将细粉返回到原气化炉 或外部设备中进行反应,以提高残炭的利用效率。 例如,高温温克勒气化炉(HTW)在原温克勒炉的基 础上增加了炉口带出细粉循环入炉系统,U-gas 气 化炉也将细粉返回到排灰区域进行高温再气化^[2]。 与这些工业应用有关的基础研究也同时展开。 Kelebopile 等^[3]对比分析了实验室所制半焦与流化 床气化炉细粉的物理特性,结果表明,细粉具有较高 的比表面积和较发达的孔隙结构,但其石墨化程度 更高,反应性较差。Gu 等^[4]研究发现,Texaco 气流 床带出细粉的石墨化程度较半焦低,950~1400 ℃ 的 CO₂ 再气化反应活性较高。上述两种细粉的物 理特性及反应性差异与不同气化炉的工艺操作条件 及细粉在炉内的停留时间有关。此外,房倚天等^[5] 对流化床稀相段出口的细粉再气化行为进行了研 究。结果表明,温度每升高 20 ℃,气化反应速率增 加一倍。刘武标等^[6]研究了温度和 CO₂ 分压对流 化床水煤气炉细粉在外部流化床中再气化反应的影 响,发现温度对气化反应的影响更为显著。

总结这些研究可以发现,细粉的物理及化学特性与自制煤焦差异较大。同时,煤焦的水蒸气气化反应活性明显高于 CO₂^[7],而细粉的水蒸气气化动力学研究较少。因此,本实验利用热天平考察了流化床细粉的水蒸气再气化行为,讨论了温度、灰分、

收稿日期: 2012-08-09;修回日期: 2012-09-21。

基金项目:国家自然科学基金(21106173);中国科学院战略性先导科技专项(XDA07050100);中国科学院山西煤炭化学研究所青年人 才基金(2011SQNRC)。

联系作者: 房倚天, 研究员, Tel/Fax: 0351-2021137, E-mail: fyt@ sxicc. ac. cn。

煤阶、石墨化程度以及孔结构对其反应性的影响,在 此基础上对其气化动力学进行了模型拟合,旨在为 细粉的再气化提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 试样的选取制备

本实验分别选取中国科学院山西煤炭化学研究 所加压灰熔聚流化床煤气化,中试实验过程中二级 旋风分离器捕集的襄垣烟煤和晋城无烟煤细粉作为 实验样品,记作 XYCF 和 YCCF,其粒径均小于 125 μm。同时,利用固定床制取了两种原煤对应的 快速热解半焦(以下简称半焦)XYCC 和 YCCC,以 比较分析细粉与半焦的物理及化学特性差异。

此外,为了考察细粉中灰分对于气化反应性的

影响,采用 HF/HCl 酸洗的方法制得了脱灰的细粉 样品,记作 DXYCF 和 DYCCF。各样品的工业分 析、元素分析见表 1,细粉的灰分组成见表 2。由表 1 可知,两种细粉的碳含量均低于两种自制半焦,但 仍相对较高,最高可达到 70.61%,这也说明了这部 分残炭利用的必要性。此外,脱灰细粉的灰含量很 低,因此,灰分的影响可不予考虑。

1.2 样品的分析表征

样品的 XRD 分析在 RIGAKU D/max-r B X 射 线粉末衍射仪上完成。选用的测定条件为,Cu 靶辐 射、管电压 40 kV、管电流 100 mA、扫描步速 5°/min、10°~80°扫描。同时,利用(Tristar 3000)吸 附仪,在-196 ℃、N₂ 气氛下测定了样品的孔结构 特征。

表	1	各样品	的]	L业分析	和元素统	分材	ff
Table 1	Pro	ximate	and	ultimate	analysis	of	samples

	l	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				
Sample –	V	М	Α	FC	С	Н	0*	Ν	St	
XYCC	1.13	0.56	19.68	78.63	75.87	1.01	1.74	0.82	0.32	
YCCC	2.08	1.13	17.93	78.86	76.62	1.02	2.00	0.85	0.45	
XYCF	1.16	2.32	25.91	70.61	67.09	1.01	2.67	0.69	0.31	
YCCF	1.31	2.10	49.05	47.54	45.15	0.80	2.37	0.37	0.16	
DXYCF	2.19	3.01	1.15	93.65	89.65	1.01	3.99	0.76	0.43	
DYCCF	2.34	6.11	1.28	90.27	86.35	0.96	4.14	0.76	0.40	

* : by difference

表 2 细粉样品的灰成分分析 Table 2 Ash constituent analysis of char fines

Content w/%					t w/%					
Sample	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P_2O_5
XYCF	46.99	38.43	2.61	5.25	2.60	1.49	0.59	0.30	0.42	0.44
YCCF	45.81	38.34	3.82	5.80	1.79	1.63	0.72	0.42	0.19	0.66

1.3 气化实验

TGS-2 热天平的装置示意图参见文献^[7]。实验前,将装样品的吊篮置于加热炉外,在 N₂ 气氛保护下将加热炉分别升到 900、930、960 和 990 ℃后,通入气化剂(100 mL/min、40% N₂+ 60% H₂O)。装置稳定后将 5 mg 左右的样品加入吊篮,快速提升加热炉使吊篮位于恒温区,开始气化反应,记录样品质量变化,直到质量不再变化为止。

1.4 计算方法

水蒸气气化过程中的碳转化率 x 由式(1)计算得到:

$$x = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_{+\infty}} \times 100\%$$
(1)

式中, w_0 为样品气化前的质量, w_t 为t时刻样品的质量, w_{+x} 为气化结束后残渣的质量。同时,利用 Takarada 等^[8]提出的反应性指数 R_s 来比较不同温度与煤种细粉的气化反应性差异,其定义为:

$$R_{\rm s} = 0.5/\tau_{0.5} \tag{2}$$

式中, 70.5为达到 50% 碳转化率所需的时间。

水蒸气气化反应的速率常数 k 通过模型拟合得到,然后根据 Arrhenius 公式:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \tag{3}$$

以 lnk 对 1/T 作图,通过直线的斜率和截距可 以分别得到反应活化能 E_a 和指前因子 k₀。

2 结果与讨论

2.1 温度对细粉反应性能的影响

温度是影响煤焦气化反应活性最重要的因素之一。图1为细粉在不同温度下的碳转化率。由图1 可知,随着温度升高,细粉的反应性增加,达到同一 碳转化率所需的时间缩短。例如,900 ℃时 XY 细 粉碳转化率达到 80% 所需时间为 5 200 s,而990 ℃ 下达到这一转化率仅需 460 s。表 3 为细粉在不同 温度下的反应性指数 *R*、值。由表 3 可知,细粉气化 的反应性指数 R_s 值均随温度的升高而增大。温度 的升高增加了细粉大分子的能量,使其碳键更易断 裂;另外,细粉的气化反应为吸热反应,提高温度有 利于其向气化的方向进行^[9]。这几种因素导致高 温下细粉的气化速率提高。这也说明了要实现细粉 的快速再气化,最直接有效的办法就是提高反应温 度,例如采用高温气流床的细粉再气化方式。



图 1 细粉在不同温度下的碳转化率 Figure 1 Carbon conversion curves of char fines at different temperatures (a): XYCF; (b): YCCF ■: 900 ℃; ●: 930 ℃; ▲: 960 ℃; ○: 990 ℃

表 3 细粉在不同温度下的反应性指数 R_s 值

Table 3Reactivity indexes of charfines at different temperatures

Sampla		$R_{\rm s}/r$	nin ⁻¹	
Sample	900 °C	930 °C	960 °C	990 °C
XYCF	0.026	0.048	0.103	0.143
YCCF	0.039	0.071	0.111	0.158

100

60

40

20

0

0

2000

% 80 %/ x

Carbon conversion

2.2 细粉与半焦的气化反应性能

由于细粉在流化床内已经历了部分气化过程, 因此,其再气化反应特性与半焦有所不同。图 2 为 半焦、细粉和脱灰细粉的气化反应性比较。其中, XY 细粉的气化反应性在低转化率阶段明显高于半 焦,而随着碳转化率的增加,半焦的气化反应性逐渐 高于细粉。



图 2 半焦、细粉和脱灰细粉的气化反应性能

Figure 2 Reactivity comparison of coal chars, un-demineralized and demineralized coal char fines
(a): ■: XYCC-900 °C; □: XYCC-960 °C; •: XYCF-900 °C; ○: XYCF-960 °C; ▲: DXYCF-900 °C; △: DXYCF-960 °C
(b): ■: YCCC-900 °C; □: YCCC-960 °C; •: YCCF-900 °C; ○: YCCF-960 °C; ▲: DYCCF-900 °C; △: DYCCF-960 °C

这可能是由于细粉的孔隙结构比较发达,在开 始阶段的反应速率较快;随着反应的进行,灰层变 厚,气化剂向碳表面和气化产物向外界扩散的阻力

增加,阻碍了气化反应的进行^[10]。此外,细粉在低转化率阶段较高的反应性还可能与灰分中矿物质的 催化作用有关。对于 YC 半焦,其反应性在整个碳 转化率阶段均低于 YC 细粉。由表1 可知,YC 细粉 的灰含量是其半焦的两倍之多,这也说明除了孔隙 结构的影响,细粉和半焦的反应性差异还可能与细 粉的高灰含量有关。

2.3 灰分对细粉反应性能的影响

由于部分碳已经参与了气化反应,流化床带出 的细粉半焦中灰含量相对较高,因此,灰分对其气化 过程的影响较原煤大。Gu 等^[4]的研究指出,酸洗 会脱除气流床气化细粉中具有催化作用的矿物质. 因而降低其 CO, 气化反应性。由图 2(a)可知, 在 低转化率阶段, XYCF 的反应性与 DXYCF 基本相 似,这说明矿物质对 XYCF 几乎无催化作用。随着 反应的进行.XYCF 的反应性明显低于 DXYCF.这 与高转化率下灰层对于孔结构的堵塞相关^[10]。而 由图 2(b) 可以看出, DYCCF 的水蒸气气化反应活 性在整个碳转化率阶段略低于 YCCF。由表1 和表 2 得到, YC 细粉的灰含量较高, 且含有较多的对气 化反应起催化作用的碱金属和碱土金属元素(K、 Na、Ca、Fe).这些矿物质元素对 YCCF 的水蒸气气 化具有一定的催化作用^[7]。然而比较发现,两种脱 灰细粉的反应性均高于半焦,这说明灰分并不是影 响半焦与细粉反应性差异的主要因素。

2.4 煤种的影响

1.4节已指出,反应性指数 *R*。可用来比较不同 煤种的气化反应性差异。反应性指数越大,气化反 应性越高。煤焦的气化反应性一般随着煤阶的增加 而降低。但由表3可以看出,在所研究的温度范围 内,属于烟煤的 XYCF 气化反应性反而低于属于高 阶无烟煤的 YCCF。Ochoa 等^[11]总结了不同煤种气 化反应性差别的原因是活性位点的浓度、气体通过 孔隙结构到达活性位点的速率和矿物质的催化作 用。由表1可以看出,两种细粉的灰含量高低为 YCCF> XYCF,这与其气化反应活性高低一致。然 而,由图2也可明显地看出,对不同煤阶的半焦和脱 灰细粉,其气化反应性与原细粉的反应性高低顺序 一致。由此可以得出,不同煤种细粉及半焦的气化 反应性主要与它们的物理特性有关。

2.5 物理特性分析

石墨化程度是影响煤焦气化反应性的主要因素 之一。图3为半焦和细粉的XRD谱图。由图3可 知,与 YCCF 相比, XYCF 的 002 衍射峰强度较高, 因此,其碳的石墨化程度越高,化学稳定性越强,气 化反应性越低^[12]。此外, XYCC 石墨化程度也高于 YCCC。这与前面得到的不同煤阶细粉/半焦的气 化反应性高低结论一致。与气流床带出的细粉相 比,流化床细粉带出前在炉内已经历了多次循环气 化,其停留时间较长,因此,使得石墨化程度较 高^[4]。然而,对于同种煤的半焦和细粉,石墨化程 度相差不大。





煤焦的气化反应性还与其孔隙结构密切相 关[13]。表4为细粉与半焦的孔结构分析。由表4 可知, YCCF 的 BET 比表面积高达 $274m^2/g$, 约为 XYCF的5.7倍;与此同时,YCCF的微孔比表面 积、总孔容和微孔容也都明显大于 XYCF。比较两 种半焦发现,YCCC 的孔结构也较为发达。一般认 为,孔隙结构越发达,气化剂扩散达到反应活性位点 的阻力越小:比表面积越大,活性位点数量越多,同 时气固接触越充分,气化反应越容易进行。因此,高 阶 YC 无烟煤对应的细粉、脱矿物质细粉和半焦的 水蒸气气化反应性较高。固定床热解制焦过程发 现,XYCC的黏结性较高,整体呈一块状,而YCCC 呈分散的颗粒。较高的黏结性使得挥发性溢出阻力 增加,从而导致一部分自由基碎片发生二次缩聚反 应形成无序碳沉积在孔道中,进而阻碍了 XY 样品 孔隙结构的发展^[14]。此外,细粉的比表面积明显大 于半焦,因而导致半焦的气化反应性较差。这种孔 隙结构的差异与细粉在流化床气化炉内的部分气 化、水蒸气活化和部分氧化等因素有关。综合上述 分析得到,孔隙结构是导致细粉与半焦反应性差异 的主要因素,而不同细粉的反应性还与其石墨化程 度和灰含量有关。

第41卷

	Table 4 Pore	e structure analysis of char f	fines and coal chars	
<u>C1-</u>	BET surface area	Micropore surface area	Total pore volume	Micropore volume
Sample	$A/(\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{g}^{-1})$	$A/(m^2 \cdot g^{-1})$	$v/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$v/(\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1})$
XYCC	0.612	0.701	0.003 2	0.0003
YCCC	12.8	10.4	0.0116	0.004 8
XYCF	48.0	19.6	0.0401	0.008 8
YCCF	274	146	0.152	0.0664

细粉与半焦的孔结构 表 4

动力学模型分析 2.6

动力学模型方程可用来简单的预测煤气化反应 的进程。在多种煤气化动力学模型中,以缩核模型 (shrinking core model, SCM)最为简单有效,其速率 表达式为:



图4~图6为采用缩核模型对各种样品的水蒸 气气化拟合结果。由图 4~图 6 可知,缩核模型能 很好地拟合细粉、脱灰细粉及半焦的气化反应,其拟 合度 R²都在 0.99 左右。这与文献^[7] 的拟合结果较 为一致。



动力学参数是评价气化反应活性高低的主要依 据。其中,活化能 E_a的大小反映化学反应进行的难 易程度,指前因子A则表示单位时间化学反应进行 的多少。图 7 为各种样品与水蒸气气化反应的



Arrhenius 曲线。由图 7 得到的各个细粉样品的水

蒸气气化动力学参数 E_a 及 k_a , 见表 5。









 \Box : YCCC; \circ : YCCF; \triangle : DYCCF

由表5可知,两种半焦的活化能大约在 180 kJ/mol左右,其指前因子也较小。相对于两种 半焦,细粉的活化能均较高,这说明高的灰含量对其 反应具有一定的抑制作用,因此,难以反应;而较大 的指前因子可能与其比表面积有关。此外,细粉脱 矿物质前后的动力学参数变化不大,这不仅与脱灰 前后矿物质含量变化有关,还可能与孔结构的微弱 变化有关^[10]。

Kinetic parameters of samples steam gasification Table 5

表 5 各样品水蒸气气化的动力学参数

Sample	$E_{\rm a}/(\rm kJ\cdot mol^{-1})$	k_0 / s^{-1}
XYCC	179	9.94×10^3
YCCC	183	2.40×10^4
XYCF	247	1.64×10^{7}
YCCF	211	6.42×10^5
DXYCF	223	9.38×10 ⁵
DYCCF	214	7.33×10 ⁵

结论 3

高阶煤细粉的残碳含量较高,具有较高的利用 价值:细粉的水蒸气气化反应性随温度的升高而增 加,从而说明了细粉的快速转化需更高的反应温度。

细粉的石墨化程度与半焦相似,但其比表面积 较大,反应性较好。孔隙结构的不同是导致细粉和 半焦水蒸气气化反应性差异的主要原因,而不同细 粉的反应性还与其石墨化程度和灰分含量有关。

缩核模型可很好地对细粉和半焦的水蒸气再气 化反应进行动力学拟合。

参考文献

- [1] 屈利娟. 流化床煤气化技术的研究进展[J]. 煤炭转化, 2007, 30(2): 81-85.
- (QU Li-juan. Process of research in the fluidized bed coal gasification technology [J]. Coal Conversion, 2007, 30(2): 81-85.) 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]
- (XU Shi-seng, ZHANG Dong-liang, REN Yong-qiang. Large-scale coal gasification technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.)
- [3] KELEBOPILE L, SUN R, LIAO J. Fly ash and coal char reactivity from thermo-gravimetric (TGA) experiments[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(6): 1178-1186.
- GU J, WU S, WU Y, LI Y, GAO J. Differences in gasification behaviors and related properties between entrained gasifier fly ash and coal [4]

[5] 房倚天,吴晋沪,张建民,王洋. 流化床气化炉飞灰气化反应性的研究:Ⅱ飞灰气化动力学的研究[J]. 燃料化学学报,1996,24(3): 225-232.

(FANG Yi-tian, WU Jin-hu, ZHANG Jian-min, WANG Yang. Study on gasification reactivity of fly ash from a fluidized bed gasifier : II study on gasification reaction kinetics of fly ash[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(3): 225-232.)

- [6] 刘武标,刘德昌,米铁,陈汉平,张世红. 流化床水煤气炉飞灰反应性的实验研究[J]. 中国电机工程学报,2003,23(9):189-192.
 (LIU Wu-biao, LIU De-chang, MI Tie, CHEN Han-pin, ZHANG Shi-hong. Experimental research on reactivity of fly ash from a fluidized bed water-gas gasifier[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(9):189-192.)
- [7] ZHANG L, HUANG J, FANG Y, WANG Y. Gasification reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars with stream and CO₂[J]. Energy Fuels, 2006, **20**(3): 1201-1210.
- [8] TAKARADA T, TAMAI Y, TOMITA A. Reactivities of 34 coals under stream gasification [J]. Fuel, 1985, 64(10): 1438-1442.
- [9] 乌晓江,张忠孝,朴桂林,小林信介,森滋勝,板谷義紀. 高灰熔点煤高温下煤焦 CO₂/水蒸气气化反应特性的实验研究[J]. 中国电机 工程学报,2007,27(32):24-27.
 (WU Xiao-jiang, ZHANG Zhong-xiao, PIAO Gui-lin, KOBAYASHI N, MORI S, ITATYA Y. Experimental study on gasification reaction

(we knowling, 2114, 6 Zhong and 1146 Gurant, KODA (ASII) N, MORES, 1141 (A. 1. Experimental study on gasinearton reaction characteristics of Chinese high ash fusion temperature coal with CO_2 and steam at elevated temperature [J]. Proceeding of the CSEE, 2007, 27 (32): 24-27.)

- [10] 任海军,张永奇,房倚天,黄戒介,王洋. 褐煤焦中的矿物质对气化动力学的影响[J]. 化学工程,2010,38(10):132-135.
 (REN Hai-jun, ZHANG Yong-qi, FANG Yi-tian, HUANG Jie-jie, WANG-Yang. Effect of minerals in lignite char on kinetics of stream gasification [J]. Chemical Engineering (China), 2010, 38(10):132-135)
- [11] OCHOA J, CASSANELLO M C, BONELLI P R, CUKIERMAN A L. CO₂ gasification of Argentinean coal chars: A kinetic characterization
 [J]. Fuel Process Technol, 2001, 74(3): 161-176.
- [12] 许慎奇,周志杰,杨帆,于广锁,于遵宏.快速热解温度下的淮南煤焦与水蒸气气化反应的研究[J].高校化学工程学报,2008,22 (6):947-953.

(XU Shen-qi, ZHOU Zhi-jie, YANG Fan, YU Guang-suo, YU Zun-hong. Effects of pyrolysis temperature on stream gasification of Huainan char[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, **22**(6): 947-953.)

- [13] 李庆峰, 房倚天, 张建民, 王洋, 时铭显, 孙国刚. 气化活性与孔比表面积的关系[J]. 煤炭转化, 2003, 26(3): 45-48.
 (LI Qing-feng, FANG Yi-tian, ZHANG Jian-min, WANG Yang, SHI Ming-xian, SUN Guo-gang. Relationship of gasification activity and
- pore structure[J]. Coal Conversion, 2003, **26**(3): 45-48.)
- [14] ZHUO Y, MESSENBÖCK R, COLLOT A G, MEGARITIS A, PATERSON N, DUGWELL D R, KANDIYOTI R. Conversion of coal particles in pyrolysis and gasification: Comparison of conversions in a pilot-scale gasifier and bench-scale test equipment [J]. Fuel, 2000, 79 (7): 793 -802.