

煤对 CO₂ 化学反应性测定技术探讨

陈翠菊

(煤炭科学研究总院 西安研究院, 陕西 西安 710054)

摘要:从样品制备、试验前准备和煤对 CO₂ 反应性的测定过程等技术工艺方面,阐述了干馏、分析中应注意的主要技术问题,分析了升温速度和气体流量等对煤的反应性的影响,并提出了相应的解决方法。

关键词:煤样制备;干馏;升温速度;CO₂ 测定

中图分类号:TQ533

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0081-02

煤的化学反应性又称活性,是指在一定温度条件下,煤中的碳与二氧化碳、氧、水蒸气发生还原反应的能力^[1]。利用奥氏气体分析器进行煤的 CO₂ 化学反应性测定。

将煤样干馏,除去挥发物(如为焦煤不需干馏处理),筛取 3~6 mm 粒度的焦渣^[2],装入反应管中加热到一定温度后,以一定的流速通入 CO₂ 使其与焦渣反应,测定反应后气体中 CO₂ 含量,计算已被还原成 CO 的 CO₂ 量占通入的 CO₂ 总量的百分数,即 CO₂ 还原率,它与煤的气化和燃烧有着密切关系。反应性强的煤在气化过程中,反应速度快,效率高。因此,煤的反应性是评价气化或燃烧用煤的一项重要指标,对进一步探讨煤的燃烧、气化机理和生产中的应用具有一定的价值。

1 仪器设备

①反应性测定仪;②管式干馏炉;③奥氏气体分析器;④铂铑-铂热电偶和镍铬-镍铝热电偶各 1 对及热电偶套管;⑤气体流量计、干燥塔、贮气筒^[3]。

2 试验前准备

2.1 试样的制备

测定反应性用煤样属于粒度要求特殊的煤样,按国标(GB 474—2008)规定方法,在相应的阶段使用相应的设备制取 3~6 mm 粒度的试样约 300 g,

立即进行测定。

2.2 试样的干馏处理

因煤中含有大量的挥发物和焦油,在测定前对煤样进行干馏处理,否则,不仅会使焦油冷凝在管路中,还会使分析系统受到污染或堵塞,无法继续进行测试。干馏温度越高,反应性就越低,如煤经过 1100℃ 干馏,反应性将会大幅度降低。而干馏温度低,则会使得残留部分挥发物得不到完全赶尽,不仅污染分析系统而且获得的测试结果与实际偏差较大。以 15~20℃/min 速度升温到 900℃ 后干馏 1 h,即可得到焦渣试样,并筛取 3~6 mm 粒度的煤焦渣试样作为测定反应性用试样^[1]。

2.3 试样的贮存

煤样在干馏前必须严格防止氧化变质,变质后煤的 CO₂ 反应性就随之降低。这就要求煤应装在密闭的容器中存放于阴凉处,从制样到干馏的时间不应超过 15 d,超过 15 d,应在测试报告中注明。

2.4 奥氏气体分析器横梁容积的确定

利用奥氏气体分析器取气时,因气体是从横梁进入量管,所以气体的体积是横梁内的体积与量管的体积之和,量管体积是由量管的刻度读取的。横梁内体积通常利用算法(用游标卡尺测量)和注水法进行测定,试验室常采用滴定管或移液管向横梁内注水,所注入水的体积也就是横梁的容积,与普通方法相比,注水法简单易行、快捷而准确。

2.5 反应管的安装与充填

首先确定反应管的恒温区,将反应管按试验要

收稿日期:2010-05-04

作者简介:陈翠菊(1953—),女,河南长垣人,试验研究工程师。1980年毕业于四川大学,一直从事煤质分析技术和实验研究工作。

求固定在反应炉中,插入已事先校正好的热电偶及套管,使之固定。按国标 GB 220 要求将反应管用刚玉碎片充填到适当位置。利用带有刻度的自制标杆检查并确定充填的具体位置后,可准确装入事先干馏处理好的煤焦渣试样 100 mm,并保证热电偶套管顶端位于料层的正中间位置,用刚玉碎片充填其余部分,则反应管安装充填完毕。

3 影响煤的反应性测试结果因素及控制措施

3.1 反应温度

由于化学反应速度随温度的升高而加快,且煤中的碳和二氧化碳的反应是吸热反应($C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO - Q$),温度升高有助于反应向生成 CO 的方向进行,温度越高,反应率也就越高,不同温度对比测试结果如图 1 所示。

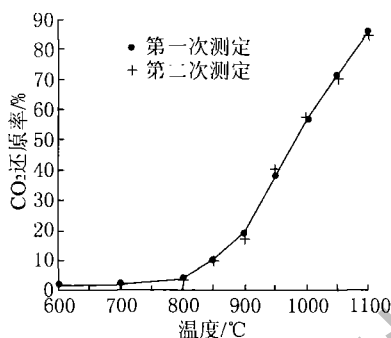


图 1 不同温度对比测试结果

3.2 CO₂ 流量

CO₂ 流量的大小决定了与煤焦渣试样的反应时间,流量越小,CO₂ 与碳的反应时间越长,CO₂ 转变成 CO 的转化率就越高,反之,CO₂ 流量越大,CO₂ 和碳的反应时间就越短,使之来不及与碳反应完全就流出反应管外,使转化率降低。当温度和化学反应性都低时,CO₂ 流量对煤反应性影响不明显。实验结果表明 CO₂ 的流量对于不同化学反应性的煤有不同的影响。

3.3 取气时间

CO₂ 与碳达到反应平衡需要一定的时间,通常情况下,CO₂ 通入反应管 2.5 ~ 3 min 时,反应气体中 CO₂ 浓度才能趋于稳定。时间延长或缩短都会有不同的结果,因此,用奥氏气体分析器通入 2.5 min 时,在 1 min 内取气清洗系统并取样结束,才能得到温度点最准确的测值。

4 结 果

(1)经干馏处理的干燥试样若不立即测定,或

保存方法不当,就会吸收空气中的水分,在测定中这部分水分经气化会冷凝并聚集在反应管外的气路中,若聚集量少,则使气路不畅,若聚集量多,则会堵塞气路,无法继续准确取气,致使该组试验报废。解决方法有 2 种,第一:干馏处理好的试样应及时进行测试,若不立即测试,可暂存在干燥器中;第二:在测试时,若有少量水分冷凝在气路中,应将水分甩出,或更换气路管、乳胶管。

(2)对 CO₂ 反应性高的煤样,尤其是后几个温度点,在点与点之间的测定中,当温度以 20 ~ 25 °C/min 速度升温时,由于碳与 CO₂ 的反应是吸热反应,通入 CO₂ 气体后,温度有所下降,该升温速度就达不到规定方法要求,若提高升温速度,由于惯性原因,到清洗系统取样结束时,该点的温度已接近下一个温度点,这是用奥氏气体分析器测定中长期存在的问题。经长期大量的实验研究,在取气后,对下一温度点采用分次、分段提高升温速度,使该点实际温度从通气至取气结束刚好符合该点温度,既解决了冲温问题,又保证了在正确的温度点取气,从而提高了实验结果的准确可靠性。

5 结 论

(1)对于气体分析而言,在试验前必须保证系统的气密性,并赶净系统内的空气;实测温度应与取气时的实际炉温温度相一致,才能获得准确的实验结果。

(2)采取正确的保存试样和分次升温方法,解决了实验管路中冷凝水的问题,温度点与温度点之间的冲温问题。

(3)分析了煤对 CO₂ 反应性测定影响因素,并采取了相应措施。

(4)煤对 CO₂ 化学反应性与煤的变质程度、煤中灰分和灰的成分有关;矿物质中 Ca, Sr, Ba 等碱土元素的化合物对二氧化碳和碳的反应有催化作用。所以煤灰中的 Ca, Fe₂O₃ 含量高的煤其反应性也较强。

参考文献:

- [1] 李英华,煤质分析应用指南[M]. 北京:中国标准出版社,1998.
- [2] 杨金和,陈文敏,段云龙.煤炭化验手册[M]. 北京:煤炭工业出版社,1998.
- [3] GB/T220—2001,煤对二氧化碳化学反应性的测定方法[S].

(下转 76 页)

安煤泥水煤浆时,锅炉出力为 7.8 t/h。

表 4 锅炉热效最高时各指标

锅炉出力 (t·h ⁻¹)	正平衡 效率/%	反平衡 效率/%	排烟温 度/℃	空气 系数	炉渣可燃物 含量/%
7.8	86.72	87.14	124	1.99	15.40
锅炉热效率/%			86.93		

3 结 论

常村煤泥属低灰、低硫、低挥发分、高发热量煤,成浆性良好,在工业上可制备出质量分数高达 70% 以上,具有良好流动性的水煤浆。

(1) 在 10 t/h 锅炉上燃烧潞安集团常村煤泥水煤浆时,火焰明亮、稳定,炉膛充满度高,炉膛温度均匀。无任何闪烁火星出现,达到了很高的燃尽

率。燃烧烟气检测数据表明,水煤浆燃烧排放的大气污染物在没有任何脱硫脱硝装置的情况下可达到国家规定的排放标准。

(2) 锅炉热工测试结果为:排烟温度 124 ℃ (国家标准不大于 180 ℃),空气系数 1.99 (国家标准不大于 2.4),炉渣可燃物含量 15.40% (国家标准不大于 20%),锅炉热效率 86.93% (国家标准不小于 72%),这些指标均符合工业锅炉燃烧标准。试验表明:常村低挥发分煤完全可以在工业锅炉燃烧,其燃烧热效率可高达 86.93%。

(3) 根据在工业锅炉上的燃烧试验结果来看,常村煤矿低挥发分煤可以制备成高浓度水煤浆,可用于电站锅炉和矿区的工业锅炉。

Experimental study of industrial combustion of low volatile coal slurry

WANG Guan-chang, HAN Jian-wen, WANG Ze-nan

(Changcun Coal Mine, Luan Huanneng Stock Company, Changzhi 046102, China)

Abstract: Study the industrial combustion of low volatile coal slurry of Changcun coal mine, describe the slurry and combustion characteristic, mainly analyze test process, results. Provide a new way for deep processing and comprehensive utilization.

Key words: volatile; coal slurry; experimental study

(上接 82 页)

Technical discussion on chemical reaction between coal and CO₂

CHEN Cui-ju

(Xi'an Branch, China Coal Research Institute, Xi'an 710054, China)

Abstract: Discuss the main problems in dry distillation and analyze from the sample preparation, test preparation, chemical reaction examination between coal and CO₂. Analyze the influence on coal reactivity temperature increasing and gas flowing. The solution methods are proposed.

Key words: coal sample preparation; dry distillation; temperature increasing speed; CO₂ determination.