

山西煤用于干粉气流床气化的煤质适应性研究

张凝凝^{1,2}, 邵 徇^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:与气化炉匹配的煤质条件会保证气化炉的平稳运行,提高气化炉的气化效率。为提高干粉气流床气化炉的气化效率,本文结合干粉气流床气化用煤的技术要求及煤炭质量分级等相关标准,对山西大同煤田的弱黏煤和沁水煤田的贫煤、无烟煤的煤质特征进行分析评价,开展山西煤用于干粉气流床气化的煤质适应性研究。结果表明:山西地区煤种丰富,其中可气化用煤主要分布在大同煤田和沁水煤田。地处大同煤田的虎龙沟煤、小峪煤和地处沁水煤田的润东煤的灰分较高,干基灰分分别为31.81%、35.59%和42.17%;煤气化时煤中硫主要以H₂S形式存在于煤气中,小部分残存于灰渣中,含硫化合物会腐蚀煤气运输管道,大同煤田金庄煤的全硫含量较高,干基全硫高达2.10%;从煤炭有害元素含量分级来看,山西气化用煤的氟、氯、砷、汞和磷含量普遍较低,但润东煤的氟含量较高,干基氟含量高达235 μg/g,煤炭气化过程中,高温下煤中氟分解为HF及少量SiF₄、CF₄等进入煤气中,因此有必要在气化前通过分选达到降灰、降硫和降氟的目的。山西气化用煤大多为中高灰熔融性温度煤,润东煤ST为1340℃,其余煤的ST、FT均大于1500℃。煤灰黏温特性试验结果表明,灰黏度为25 Pa·s时,虎龙沟煤灰对应的温度为1445℃,小峪煤、同忻煤和塔山煤灰对应温度分别为1630、1645和1605℃。从灰渣形态看,虎龙沟煤的灰渣形态为玻璃渣,小峪煤、同忻煤和塔山煤的灰渣形态为结晶渣,用于气流床气化时可能导致温度操作区间范围窄,因此建议采用通过添加助熔剂、配煤或分选手段达到改善熔渣渣型的目的。

关键词:气流床气化;煤质适应性;山西煤;大同煤田;沁水煤田

中图分类号:TQ546

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)04-0052-07

Coal quality adaptability of Shanxi coal used in dry powder entrained-bed gasification

ZHANG Ningning^{1,2}, SHAO Xun^{1,2}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: The coal quality conditions matched with the gasifier can make the the gasifier running smoothly and improve the gasification efficiency of gasifier. To improve gasification efficiency of dry powder gasifier, based on the technical requirements of dry powder entrained-bed gasification and relevant standards for coal quality classification, the coal quality characteristics of weakly caking coal in Shanxi Datong coalfield and lean coal and anthracite in Shanxi Qinshui coalfield were scientifically analyzed and evaluated. Coal quality adaptability of Shanxi coal used in dry powder entrained-bed gasification was studied. The results show that the coal in Shanxi is rich, and the coal in Shanxi for gasification is mainly distributed in Datong coalfield and Qinshui coalfield. The ash content of Hulonggou coal and Xiaoyu coal in Datong coalfield, Rundong coal in Qinshui coalfield are higher, and the dry-base ash content are 31.81%, 35.59% and 42.17%, respectively. In coal gasification, the sulfur in coal is mainly in the form of hydrogen sulfide in gas, and a small part of sulfur remained in the ash. The sulfur-containing compounds would corrode gas transportation pipelines. The sulfur of Jinzhuang coal in Datong coalfield is relatively high, and the total sulfur content of dry base is up to 2.10%. From the classification of harmful elements in coal, the content of fluorine, chlorine, arsenic, mercury and phosphorus in coal for gasification in Shanxi is generally low, however the dry fluorine content of Run-

收稿日期:2018-12-11;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18121102

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0602701-03)

作者简介:张凝凝(1984—),女,黑龙江哈尔滨人,副研究员,硕士,主要从事煤质研究工作。E-mail:52860632@qq.com

引用格式:张凝凝,邵徇.山西煤用于干粉气流床气化的煤质适应性研究[J].洁净煤技术,2019,25(4):52-58.

ZHANG Ningning, SHAO Xun. Coal quality adaptability of Shanxi coal used in dry powder entrained-bed gasification[J].

Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 52-58.



移动阅读

dong coal is relatively high, and the fluorine content of dry-base reaches up to 235 $\mu\text{g/g}$. At high temperatures the fluorine in coal is decomposed into HF and a small amount of SiF_4 , CF_4 , etc. into the gas in coal gasification process. Therefore, it is necessary to reduce ash, sulfur and fluorine by washing processing before gasification. The most of Shanxi coal for gasification in the study were the medium and high ash fusion temperature coal, the softening temperature (ST) of Rundong coal was 1 340 $^\circ\text{C}$, and the ST and flow temperature (FT) of the remaining coal were all higher than 1 500 $^\circ\text{C}$. From the test results of the viscosity and temperature characteristics of coal ash, when the ash viscosity is 25 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, the corresponding temperature of Hulonggou coal ash is 1 445 $^\circ\text{C}$, and the corresponding temperatures of Xiaoyu coal ash, Tongxin coal ash and Tashan coal ash are 1 630 $^\circ\text{C}$, 1 645 $^\circ\text{C}$ and 1 605 $^\circ\text{C}$, respectively. From the form of ash slag, the slag type of Hulonggou coal is glass slag, while the slag type of Xiaoyu coal, Tongxin coal and Tashan coal are crystal slag. The range of temperature operation may be narrow when the coal is used in entrained-bed gasification. Therefore, it is suggested that the slag viscosity can be changed by adding cosolvent, blending coal or washing processing.

Key words: entrained-bed gasification; coal quality adaptability; Shanxi coal; Datong coalfield; Qinshui coalfield

0 引言

干粉气化技术是现阶段较为成熟的气流床气化技术之一,具有很强的市场竞争力^[1-2]。干粉气流床气化技术虽具有煤种适应性广等特点,但与气化炉匹配的煤质条件会保证气化炉的平稳运行,提高气化炉的气化效率。山西煤炭资源丰富,含煤建造以石炭系和二叠系为主,成煤植物主要是孢子植物,主要煤种为烟煤和无烟煤,有大同、宁武、西山、沁水、河东、霍西六大煤田^[3-5]。大同煤田除赋存气煤以外,还赋存部分弱黏煤,沁水地区除赋存焦煤外,还富含部分瘦煤、贫煤和无烟煤,其他煤田的煤种则主要集中在气、肥、焦、瘦四大煤种^[6]。近年来国内多家煤炭企业对山西煤进行煤气化技术尝试,义马

气化厂利用鲁奇气化炉对山西屯留煤进行了试烧^[7],晋煤集团对晋城无烟煤进行多次气化工艺研究^[8-10]。本文选取大同煤田的弱黏煤和沁水煤田的贫煤、无烟煤为研究对象,结合干粉气流床气化用煤的技术要求开展山西地区适宜干粉气流床气化用煤的煤质特征研究。

1 煤样的采集与测试

本次研究共采集 10 个样品,分别来自于大同煤田的金庄矿、虎龙沟矿、小峪矿、同忻矿和塔山矿,沁水煤田的成庄矿、长平矿、润东矿、海天矿和寺河西井矿。采样参照 GB/T 482—2008《煤层煤样采取办法》,并完成了煤质基础指标分析、气化工艺性分析和煤灰特性等分析,结果见表 1~4。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

煤田	煤样	工业分析/%					$Q_{gr,d}/$ ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$Q_{net,ar}/$ ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	元素分析/%				
		M_t	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d			C_d	H_d	N_d	O_d	$S_{t,d}$
大同煤田	虎龙沟煤	7.30	1.36	31.81	25.85	50.56	22.25	19.88	57.22	3.03	1.06	6.58	0.29
	小峪煤	8.50	1.83	35.59	38.94	39.33	20.17	17.62	50.46	3.39	0.83	9.39	0.34
	同忻煤	6.40	1.16	21.23	35.18	51.06	26.62	23.99	65.34	4.06	1.19	7.39	0.80
	塔山煤	5.00	1.34	21.49	34.69	51.28	26.23	24.03	65.11	3.96	1.1	7.77	0.56
	金庄煤	4.60	3.33	21.45	38.96	47.95	25.35	23.34	61.92	3.77	1.01	9.74	2.10
沁水煤田	成庄煤	6.60	2.97	20.33	9.57	72.04	27.75	25.27	72.54	2.60	0.99	3.34	0.44
	长平煤	3.20	2.69	29.11	13.45	61.35	24.42	23.03	63.15	2.68	1.02	3.96	0.46
	润东煤	4.30	4.07	42.17	13.59	49.97	18.74	17.49	50.52	1.76	0.6	4.94	0.33
寺河西井煤	海天煤	8.10	3.06	21.32	9.37	71.30	27.35	24.49	72.10	2.39	0.89	3.12	0.40
	寺河西井煤	4.80	4.14	19.82	8.31	73.51	27.68	25.74	73.27	2.51	0.90	3.40	0.34

2 煤质特征

2.1 煤质基础特征

本文所选山西大同煤样介于长焰煤到弱黏煤,

所选沁水煤田的煤介于贫煤到无烟煤。样品全水分为 4.3%~8.5%,按照 MT/T 850—2000《煤的全水分分级》,塔山、金庄、长平、润东和寺河西井煤属于特低全水分(SLM),虎龙沟煤、小峪煤和成庄煤属于

低全水分煤(LM),小峪、海天煤为中等全水分煤(MLM)。

本研究所选样品的灰分为20%~40%,按照

GB/T 15224.1—2010《煤炭质量分级 第1部分:灰分》,虎龙沟、小峪煤和润东煤为中高灰煤(MHA),其余煤均为中灰煤(MA)。

表2 煤中有害元素分析

Table 2 Harmful elements analysis of coal samples

煤样	As _d /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	F _d /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _d /%	P _d /%	Hg _d /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
金庄煤	0	100	0.024	0.027	0.217
成庄煤	1	131	0.032	0.040	0.107
长平煤	2	169	0.040	0.026	0.110
润东煤	4	235	0.030	0.024	0.249
海天煤	2	192	0.018	0.081	0.161
寺河西井煤	2	125	0.022	0.030	0.058

表3 煤样的气化工艺性

Table 3 Gasification manufacturability of coal samples

煤样	煤对二氧化碳反应性 α /%							HGI	$G_{R,1}$
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1 000 °C	1 050 °C	1 100 °C		
虎龙沟煤	1.7	4.3	9.9	16.5	26.2	46.0	60.9	66	13
小峪煤	2.7	4.1	9.0	17.5	23.5	48.0	62.8	57	15
同忻煤	4.1	6.7	16.8	27.4	39.9	59.4	83.1	70	20
塔山煤	0.0	0.8	4.6	10.2	15.4	30.9	51.0	70	17
金庄煤	5.5	10.2	15.7	21.0	32.5	45.0	59.4	70	12
成庄煤	7.2	11.8	16.9	22.2	33.0	42.7	51.4	48	0
长平煤	7.3	11.8	17.3	24.0	34.4	46.3	58.6	47	0
润东煤	6.6	9.5	16.6	23.1	29.5	41.3	53.0	48	0
海天煤	6.7	10.5	15.4	21.6	31.8	42.7	51.2	43	0
寺河西井煤	6.4	9.8	13.3	17.3	26.7	36.6	46.9	34	0

表4 灰成分及灰熔融性

Table 4 Composition and fusibility of ash samples

煤田	煤样	煤灰熔融性温度/°C				煤灰成分/%										
		DT	ST	HT	FT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
大同煤田	虎龙沟煤	1 370	>1 500	>1 500	>1 500	43.13	36.93	3.10	1.19	6.88	1.97	1.85	0.33	0.08	2.86	0.29
	小峪煤	1 500	>1 500	>1 500	>1 500	54.81	35.22	2.18	1.15	2.48	0.46	0.41	0.07	0.05	1.18	0.09
	同忻煤	>1 500	>1 500	>1 500	>1 500	47.83	40.98	4.43	1.69	1.59	0.22	0.13	0.04	0.04	0.92	0.25
	塔山煤	1 460	>1 500	>1 500	>1 500	44.07	40.52	3.85	1.74	4.55	0.66	0.57	0.08	0.08	1.92	0.34
	金庄煤	1 430	>1 500	>1 500	>1 500	44.91	38.93	5.08	0.79	4.89	0.29	0.17	0.11	0.03	3.58	0.29
沁水煤田	成庄煤	1 350	>1 500	>1 500	>1 500	50.64	31.51	3.13	1.56	5.86	1.06	1.46	1.03	0.05	1.22	0.42
	长平煤	1 420	>1 500	>1 500	>1 500	52.63	32.41	2.49	1.14	4.06	1.27	1.41	0.91	0.03	1.02	0.22
	润东煤	1 310	1 340	1 350	1 370	55.01	25.21	2.58	0.96	7.83	1.5	2.16	1.35	0.09	1.04	0.15
	海天煤	1 340	>1 500	>1 500	>1 500	48.12	32.34	2.77	1.35	7.23	0.87	0.84	1.46	0.06	1.61	0.35
	寺河西井煤	1 370	>1 500	>1 500	>1 500	47.49	34.32	3.05	1.32	5.67	1.53	1.29	2.01	0.08	0.99	0.15

按照 GB/T 15224.3—2010《煤炭质量分级 第3部分:发热量》,小峪煤和润东煤的发热量为中低发热量煤(MLQ),虎龙沟煤发热量 $Q_{gr,d}$ 为22.25 MJ/kg,为中发热量煤(MQ),其余煤均为中高

发热量煤(MHQ)。

煤中硫不利于气化工艺^[11]。由表1可知,金庄煤的全硫($S_{t,d}$)较高,达到2.10%,按照 GB/T 15224.2—2010《煤炭质量分级 第2部分:硫分》为

中高硫煤(MHS),同忻和塔山煤全硫分别为0.80%和0.56%,属于低硫煤(LS),其余煤中全硫 $S_{t,d}$ 均小于0.50%,为特低硫煤(SLS)。

煤中常见的有害元素主要有磷、氟、汞、砷和氯等,我国对煤中有害元素含量进行等级划分。按照相关分级标准,本文的山西煤均为特低磷煤(P-1)、特低氯煤(Cl-1)和特低砷煤(As-1)。成庄煤、长平煤和寺河西井煤为特低汞煤(Hg-1),金庄煤、润东煤和海天煤为低汞煤(Hg-2)。金庄煤和寺河西井煤为低氟煤(LF),值得注意的是,润东煤为高氟煤(HF),氟含量高达235 $\mu\text{g/g}$,其余煤为中氟煤(MF)。

2.2 气化工艺性指标

煤对二氧化碳反应性是在一定高温下煤与二氧化碳相互作用的反应能力,又称活性。煤样的气化工艺性见表3。由表3可知,大同煤在1100 $^{\circ}\text{C}$ 下反应性为51.0%~83.1%,而沁水煤的反应性相对较差,在1100 $^{\circ}\text{C}$ 下反应性为46.9%~58.6%。这是由于大同煤田煤样介于长焰煤到弱黏煤,而沁水煤田煤样煤种介于贫煤到无烟煤,煤的反应性主要与煤的煤化程度有关,年轻煤的反应活性较好。

本文所选山西煤黏结指数都很低,大同煤田煤样的黏结指数按照MT/T 596—2008《烟煤黏结指数分级》,为弱黏结煤(RNM),沁水煤田煤样的黏结指数为0,为不黏结煤(BNM)。

煤的哈氏可磨性(HGI)标志着粉碎煤粉的难易程度,哈氏可磨性指数越大表示煤越容易被磨碎。大同煤的哈氏可磨性指数为57~70,而沁水煤的哈氏可磨性指数仅为30~40。按照MT/T 852—2000《煤的哈氏可磨性指数分级》,虎龙沟煤、同忻煤、塔山煤和金庄煤属于中等可磨煤(MG),寺河西井煤为难磨煤(DG),其他煤为较难磨煤(RDG)。

2.3 煤灰特征

煤灰是煤中各种矿物质在煤燃烧后残余的各种金属与非金属的氧化物。灰成分及灰熔融性见表4。本次研究的山西煤都属于二叠纪煤,灰成分中 SiO_2 含量高, Al_2O_3 含量较高,煤中黏土矿物以高岭石型黏土矿物为主,其他氧化物含量相对较低。由于山西省二叠纪煤系为陆相沉积,所以二叠纪煤灰中 Fe_2O_3 含量较低,平均仅为3.71%,低于侏罗纪煤中 Fe_2O_3 含量近13%^[3]。正是由于 SiO_2 、 Al_2O_3 含量高, Fe_2O_3 和CaO含量低造成灰熔融性温度普遍较高,按照MT/T 853.1—2000《煤灰熔融性分级-软化温度分级》,除润东煤软化温度(ST)为1340 $^{\circ}\text{C}$,为中等软化温度灰(MST),其余煤的软

化温度,流动温度(FT)均大于1500 $^{\circ}\text{C}$,属于高软化温度(HST)、高流动温度煤(HST)。润东煤地属晋城矿区,其 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值仅为2.4%,其余矿区的 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值均高于3.5%,小峪煤和同忻煤的 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值甚至达到6%~7%,因此本次研究中二叠纪煤仅有晋城矿区润东煤的ST低于1500 $^{\circ}\text{C}$ 。

煤灰黏温特性用来描述煤灰在高温下形成熔渣的黏度与温度的关系,是煤灰在高温下的重要物理性质。小峪煤、同忻煤、塔山煤和虎龙沟煤的灰黏温曲线如图1所示。由图1可知,虎龙沟煤的灰渣形态为玻璃渣,其灰黏温曲线的温度区间明显大于其他3个样品,0~50 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 对应的温度为1550~1400 $^{\circ}\text{C}$,温度区间为150 $^{\circ}\text{C}$ 。而小峪煤、同忻煤和塔山煤灰在0~50 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 对应的温度分别为80、70、90 $^{\circ}\text{C}$,灰渣形态为结晶渣。

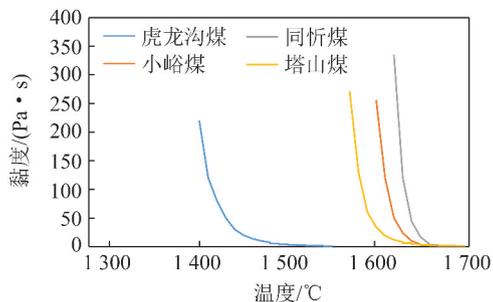


图1 小峪煤、同忻煤、塔山煤和虎龙沟煤的灰黏温曲线

Fig. 1 Ash viscosity-temperature curves of Xiaoyu coal, Tongxin coal, Tashan coal and Hulonggou coal

3 干粉气流床气化用煤煤质要求及煤质适应性评价

3.1 干粉气流床气化用煤煤质要求

气流床气化炉气化温度高、压力高、负荷大、煤质适应范围广,具有较高的热效率和碳转化率,是目前煤气化技术发展的主流。干粉气流床气化工艺对煤种的适应性强,一般对入炉煤要求^[12-13]为:①原料煤灰熔融性FT(流动温度)低于1450 $^{\circ}\text{C}$;②灰分控制在25%以下;③为了减少能耗,要求煤的哈氏可磨指数在50以上;④入炉煤粒度 $>90\ \mu\text{m}$ 和 $<5\ \mu\text{m}$ 均控制在10%以下。

3.2 煤质适应性评价

3.2.1 煤质基础指标适应性分析

本文所选山西煤大部分样品灰分为20%左右,大同煤田的虎龙沟煤、小峪煤和沁水煤田中的润东煤灰分较高,分别为31.81%、35.59%和42.17%。虽然气流床气化技术对煤灰分的兼容性较高,但考

虑到经济因素,用于干粉气流床气化时可通过前期分选脱除虎龙沟煤、小峪煤和润东煤的灰分。

煤气化时煤中硫主要以硫化氢形式存在于煤气中,小部分残存于灰渣中,含硫化合物会腐蚀煤气运输管道。本文选用的山西煤全硫较低,大部分为低硫煤和特低硫煤,只有大同煤田中的金庄煤的全硫 $S_{t,d}$ 为 2.10%,对于这种中高硫煤,亦可通过前期分选脱除煤中部分无机硫,以减少气化过程中产生的硫化氢气体。

煤中磷主要以无机磷灰石 [$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$] 和磷酸铝 ($Al_2P_2O_{14} \cdot 18H_2O$) 等矿物形态存在,但也有以有机磷化合物存在的情况^[11],本文所选山西煤的磷含量较低,均为特低磷煤(P-1)。

煤中氯多以氯化钠或氯化钾的形态存在,一般认为气化过程中,煤中氯转化为合成气中 HCl。气化过程中,煤中氯元素造成的腐蚀会导致烧嘴烧穿,废热锅炉内积灰等问题^[14],本文所选山西煤的氯含量较低,均为特低氯煤(Cl-1)。

煤中砷多数以有机形式结合于煤中,煤中砷主要存在于煤的有机大分子、黏土矿物和硫化矿物中。砷是一种亲硫元素,能与硫形成稳定化合物,如砷黄铁矿、硫化亚砷和硫化砷等。研究煤中砷的燃烧过程发现,煤中砷在高温(1 300~1 600℃)炉膛内因挥发而呈蒸汽态,随烟道气外逸过程中温度不断降低,砷不断冷凝而附着于飞灰表面,而在较粗底灰中含量有所降低。本文所选山西煤的砷含量都较低,均特低砷煤(As-1)。

汞具有挥发性,在煤中主要以固溶物分布于黄铁矿中,也有部分微细的独立汞矿物分布于黄铁矿和有机组分中。煤中汞在燃烧过程中,150℃开始挥发,大部分汞随烟气进入大气。汞在飞灰中也有富集,粒径小于 0.125 nm 的飞灰可富集 90% 以上的汞^[11]。本文所选山西煤的汞含量都较低,均为特低汞煤(Hg-1)及低汞煤(Hg-2)。

氟是煤中含量很低的一种有害微量元素,含量为 100~300 $\mu\text{g/g}$,但其燃烧产物是危害最为严重的一种燃煤污染物,工业锅炉排放氟化物引起的环境问题已受到重视^[15]。本文山西煤的氟含量为 100~235 $\mu\text{g/g}$,润东煤的氟 F_d 含量为 235 $\mu\text{g/g}$,为高氟煤(HF),成庄、长平和海天煤为中氟煤(MF)。煤中氟含量对比如图 2 所示。由图 2 可知,润东煤的氟含量远高于世界平均氟含量 110 $\mu\text{g/g}$,中国平均氟含量 157 $\mu\text{g/g}$ ^[16]。煤炭气化过程中,高温下煤中氟分解为 HF 及少量 SiF_4 、 CF_4 ^[17] 进入煤气中,因此选用润东煤作为气化用煤,应注意前期分选降氟

和后期排放回收。

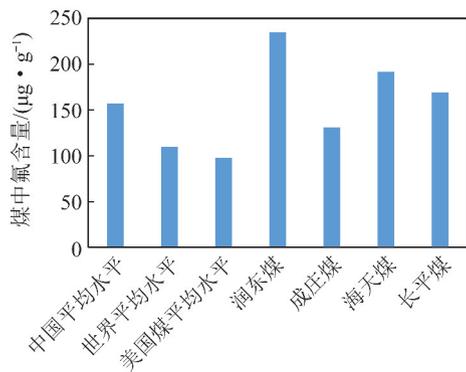


图 2 煤中氟含量对比

Fig. 2 Comparison of fluorine content in the coal

综上所述,本文所选大同煤田和沁水煤田煤样中,虎龙沟煤、小峪煤和润东煤的灰分较高,金庄煤全硫含量较高,润东煤氟含量较高,这些煤在用于干粉气流床气化时,可通过气化前分选以脱除煤中部分灰分、硫分和氟含量。

3.2.2 煤质工艺性指标适应性分析

煤的活性与煤气化工艺紧密相关。根据表 3 数据,绘制不同温度煤对二氧化碳反应性曲线,如图 3 所示。

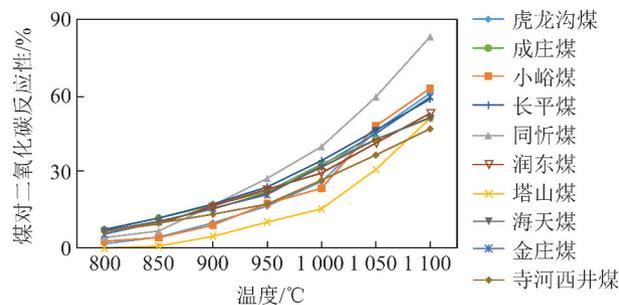


图 3 煤的二氧化碳反应性曲线

Fig. 3 Curves of carboxy reactivity of coal

由图 3 可知,在相同温度下大同煤的活性皆高于沁水煤。活性高的煤在气化过程中反应速度快、效率高^[18],在一些高效能的新型气化工工艺(如沸腾床气化、悬浮床气化等)中,煤的反应活性直接关系到煤在炉中的反应情况,如耗煤量、耗氧量和煤气中有效成分。本文所选大同煤较为年轻,其在气化过程中的反应速度和相同时间内的碳转化率应高于沁水煤。

煤的黏结性不利于气化过程。黏结性强的煤在气化炉内进入干馏层时会产生胶质体,这种胶质体黏度较高,将煤黏结成大块致使干馏层透气性变差,从而导致床层气流分布不均,阻碍料层下移,使气化过程产生波动。本文选用的山西煤为弱黏煤((RNM))和不黏煤(BNM),黏结性都较弱,均满足

气化工艺生产要求。

干粉气流床气化需将煤磨成细粉,因此气化用煤的哈氏可磨性指数越高,所需能耗越低。本文大同煤样和沁水煤样哈氏可磨性指数相对较低,为中高难磨煤,用于干粉气流床气化时,可能导致能耗相对较高。且由于沁水煤样的 HGI 低于大同煤样,因此制粉所需能耗应高于大同煤样。

从煤对二氧化碳反应性、哈氏可磨性指数和煤的黏结性方面看,本文所选大同煤和沁水煤的黏结性都比较弱,均满足气化工艺生产要求。而大同煤因二氧化碳反应性和哈氏可磨性皆优于沁水煤,更适宜作为干粉气流床气化用煤。

3.2.3 煤灰适应性分析

灰熔融性温度高的煤直接使用,会降低操作弹性和冷煤气效率,生成过多的 CO_2 ,造成能源浪费。气流床气化炉熔渣沿壁面流下并排出渣口,为了保证排渣过程顺畅,操作温度需高于流动温度 $100 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$,因此受到气化炉操作温度限制,煤灰流动温度不宜超过 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[19]。本文山西煤均为高灰熔融性温度煤,除润东煤,其他煤样的流动温度均高于 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

由于煤气化温度高,煤灰在高温熔融态下的流体性质尤为重要,虽然通过煤灰熔融性的 4 个特征温度可粗略判断煤灰熔融后的流动性,但对于采用连续液态排渣、膜式壁技术等先进工艺的反应器要求更高。水冷壁结构的气化炉对煤灰黏温曲线的要求为:① 气化操作温度 $-50 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 内黏温曲线类型为非结晶渣,否则最低排渣温度为临界黏度温度;② 气化炉排渣温度内熔渣黏度小于 $25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$;③ 最佳排渣黏度为 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。 $25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,虎龙沟煤灰对应的温度为 $1445 \text{ }^\circ\text{C}$,小峪煤、同忻煤和塔山煤灰对应温度分别为 1630 、 1645 和 $1605 \text{ }^\circ\text{C}$ 。虎龙沟煤的灰渣形态为玻璃渣,其在气化炉操作温度范围内黏度变化不大,对气化运行影响较小。气化炉温度波动,小峪煤、同忻煤和塔山煤在高温下黏度变化较为剧烈,在很窄的温度范围内,流动性易呈现巨大差异,使反应器内结渣,导致排渣不畅,从而发生堵塞现象。相比较而言,虎龙沟煤允许的气化炉排渣温度更低。

针对山西煤高灰熔融性温度和高灰黏度的特点,可在气化前向煤中添加助溶剂、配煤或分选等方式^[20-21]以达到降低煤的灰熔融性温度和灰黏度的目的。Factsage 软件绘制的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元相图如图 4 所示,由图 4 可知,磷石英、钙长石、莫来石和假硅灰石在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生了共熔现象,即

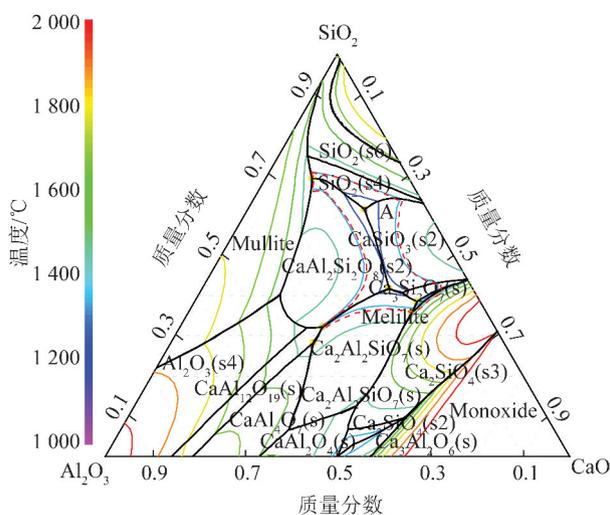


图 4 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元相图

Fig. 4 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ternary phase diagram

图中 A 区,因此可通过调整煤灰组成中 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 含量,使煤灰进入低温共熔区,以达到适应气化炉排渣温度的目的^[22]。常见助熔剂包括石灰石、白云石、铁矿石、硅钙石以及复合助剂,通过添加助熔剂,可增加煤灰中钙和铁等元素达到调节煤灰成分的目的,有效降低灰熔融性温度和灰黏度。向煤中添加硅钙石 (CaSiO_3) 在增加钙含量的同时提高硅铝比,适用于硅铝比和碱性组分较低的山西煤。添加硅钙石后不但可有效降低灰熔融性温度和灰黏度,由于硅铝比的增加还有效延长煤灰黏温曲线温度区间,达到改变熔渣的渣型的目的。需要强调的是向煤中添加助熔剂需注意助熔剂用量,应避免过量添加助熔剂从而导致煤炭灰分大量增加。

根据煤灰成分的不同,可选择具有互补性的煤样进行混配,如本文选用的山西煤由于其硅、铝含量较高,可配入铁和钙含量高的煤,以降低整体入炉煤的灰熔融性温度。此外,煤炭气化前对其进行分选也是改变煤灰组成的有效方法,分选的主要作用是去除煤中密度较大的颗粒,如山西煤灰中的高含量 SiO_2 和 Al_2O_3 ,通过气化前分选降低煤灰中硅和铝含量,降低山西煤的灰熔融性温度和灰黏度。

4 结 论

1) 山西地区煤种丰富,其中可气化用煤主要分布在大同煤田和沁水煤田。

2) 虎龙沟煤、小峪煤和润东煤的灰分较高,金庄煤的全硫含量较高,建议气化前通过分选达到降灰、降硫的目的。

3) 山西煤的氟、氯、砷、汞和磷含量都较低,地属沁水煤田的润东煤为高氟煤,为避免高温下煤中

氟分解为 HF 及少量 SiF₄、CF₄ 进入煤气,煤气化过程中应注意煤炭的前期分选降氟和后期排放回收。

4) 本文山西煤均为中高灰灰熔融性温度煤,且小峪煤、同忻煤和塔山煤 3 种煤的灰渣形态为结晶渣,用于气流床气化时可能导致温度操作区间范围很窄。因此建议通过添加助熔剂、配煤或分选等手段以达到降低熔渣黏度和改变熔渣渣型的目的。

参考文献 (References):

- [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. Technology status and development of entrained-flow coal gasification[J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(5): 23-26.
- [2] 姜丛斌,朱玉莹. 航天炉运行现状及煤种适应性分析[J]. 煤炭加工与综合利用,2014(10):23-28.
JIANG Congbin, ZHU Yuying. Analysis on operation of HT-L pulverized coal pressurized gasifier and coal adaptability[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization. 2014(10):23-28.
- [3] 谢海,朱惠恩,张千尚,等. 山西省煤炭资源及地方煤炭质量管理[M]. 北京:地质出版社,1997:2-3.
- [4] 唐跃刚,程爱国,王海生,等. 山西省太原组和山西组煤质特征分析[J]. 煤炭科学技术,2013,41(7):10-15.
TANG Yuegang, CHENG Aiguo, WANG Haisheng, et al. Coal quality characteristic analysis of Taiyuan formation and Shanxi formation in Shanxi Province[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(7): 10-15.
- [5] 解锡超,张庆辉,唐跃刚,等. 山西太原组和山西组煤类分布特征及变质作用分析[J]. 中国煤炭地质,2011,23(8):78-81.
XIE Xichao, ZHANG Qinghui, TANG Yuegang, et al. Taiyuan and Shanxi formations coal rank distribution and metamorphism analysis in Shanxi province[J]. Coal Geology of China, 2011, 23(8): 78-81.
- [6] 杨志华. 山西沁水煤田东部煤质特征研究[J]. 山西煤炭管理干部学院学报,2010(3):159-160.
YANG Zhihua. Coal Characteristics from the east part of Shanxi Qinshui coalfield[J]. Journal of Shanxi Coal-ming Administrators College, 2010(3): 159-160.
- [7] 赵天运,梁学博. 山西屯留煤在 Mark-IV 型鲁奇气化炉上试烧初探[J]. 中国新技术新产品,2012(2):165-166.
- [8] 刘广东. 晋城“三高”劣质煤碎煤加压气化试验研究与工业化应用[J]. 中氮肥,2016(3):12-16.
- [9] 赵杰丰. 晋城 15 号无烟块煤在 4.0 MPa 碎煤加压气化炉中的使用总结[J]. 中氮肥,2018(1):4-8.
- [10] 童维凤,代华军,郭兴建. 航天炉气化对晋城煤的适应性探索[J]. 小氮肥,2013,41(10):1-6.
- [11] 陈亚飞,姜英. 煤质、营销及化验员[M]. 北京:煤炭工业出版社,2006.
- [12] 刘耀明,秦江艳,曹文晋,等. 年产 40 m³ 煤制天然气气化工工艺及装备选型[J]. 洁净煤技术,2014,20(5):86-89.
LIU Yaoming, QIN Jiangyan, CAO Wenjin, et al. Gasification process and equipment selection for 0.4 billion cubic meters per year coal gasification project[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 86-89.
- [13] 沙兴中,杨南星. 煤的气化与应用[M]. 上海:华东理工大学出版社,1995:51-54.
- [14] 胡敏. 煤气化系统中氯元素的迁移特性研究[D]上海:华东理工大学,2013.
- [15] 齐庆杰. 煤中氟赋存形态、燃烧转化与污染控制的基础和试验研究[D]杭州:浙江大学,2002.
- [16] 白向飞,李文华,陈亚飞,等. 中国煤中微量元素分布基本特征[J]. 煤质技术,2007(1):1-4.
- [17] 吕海亮,陈皓侃,李文,等. 流化床热解过程中煤中氟的挥发性研究[J]. 燃料化学学报,2002,30(6):505-508.
LYU Hailiang, CHEN Haikan, LI Wen, et al. Volatility of fluorine in coal during fluidized-bed pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(6): 505-508.
- [18] 苑卫军,赵伟. 煤的气化反应活性对常压固定床气化的影响[J]. 能源工程,2014(1):57-59.
YUAN Weijun, ZHAO Wei. Influence of gasification reactivity on atmospheric fixed-bed gasification[J]. Energy Engineering, 2014(1): 57-59.
- [19] 李文,白进. 煤的灰化学[M]. 北京:科学出版社,2013:82-87.
- [20] 刘伟,孙永才,任山. 航天炉粉煤加压气化装置的配煤试烧[J]. 化肥设计,2010,48(4):43-44.
LIU Wei, SUN Yongcai, REN Shan. Trial gasifying blended coal of coal dust pressure gasification of space furnace[J]. Chemical Fertilizer Design, 2010, 48(4): 43-44.
- [21] 张景,陈洪博,张宇宏. 添加助溶剂降低晋城煤高灰熔融性温度研究[J]. 煤质技术,2015(1):49-52.
ZHANG Jing, CHEN Hongbo, ZHANG Yuhong. Research on reducing ash fusibility temperature of Jincheng coal by utilizing limesone[J]. Coal Quality Technology, 2015(1): 49-52.
- [22] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用[M]. 北京:化学工业出版社,2011:395-397.