

氧量对天然焦蒸汽气化特性的影响研究

向文国¹, 赵长遂¹, 庞克亮²

(1. 东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096 2 国家电网燃烧工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 在小型流化床 ($\phi 50\text{ mm}$ 高 $1\ 600\text{ mm}$) 实验装置上对沛城煤矿天然焦—蒸汽气化反应进行实验研究, 考察蒸汽中掺入氧气, 共同作为气化介质对气化反应产气量、碳转化率、煤气热值和煤气组分等因素的影响, 同时与 ASPEN PLUS 软件对其气化过程的模拟结果进行了对比。实验中, 天然焦试样量 0.2 kg/b 蒸汽量 1.05 kg/b 气化温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 实验结果表明: 气化介质中氧量明显影响天然焦蒸汽气化特性。随着氧含量的增加, 初始阶段 ($0\sim 0.2\text{ L/m}^3$) 煤气产量提高了 1.76 倍, 碳转化率提高了 1.94 倍, 两者均显著增加; 随着氧量的进一步增加 ($0.2\sim 1.0\text{ L/m}^3$), 其增加幅度趋缓, 产气量增加 1.16 倍, 碳转化率增加 1.34 倍。煤气中有效气体 ($\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$) 的体积分数和煤气热值均持续减少, 有效气体份额从 76.9% 下降到 54.3% , 煤气热值从 9.01 MJ/m^3 减少到 6.34 MJ/m^3 , 而 CO_2 体积分数增加明显, 从 23.1% 增加到 37.3% 。ASPEN 模拟结果与实验结果基本一致, 具有实际指导意义。

关键词: 天然焦; 流化床; 模拟; 蒸汽气化; 氧量

中图分类号: TQ533 文献标识码: A

引言

天然焦作为采煤业副产品, 因其热爆性、点火难和耐磨性等特点尚未引起高度重视。我国天然焦储量丰富, 仅山东省地质储量就达 30 亿 t, 淮北煤田探查总储量约达 10 亿 t, 而我国能源资源日渐紧张, 将天然焦这种难以利用的含碳能源变废为宝, 能够在一定程度上缓解我国的能源压力。国外 Kwiecinska 等人曾利用 SEM-EDX 的方法对天然焦的形成温度进行过研究^[1], Sanyal 从岩石学角度研究了天然焦的成因^[2], Khorasan 等人研究了天然焦的分子结构^[3]。国内从 20 世纪 90 年代以来对于天然焦的物理性质以及其在建材行业、固定床气化原料等方面均有研究^[4~5]。庞克亮利用扫描电镜观察了天然焦的显微结构, 采用加压热重—红外联用技术研究了天然焦的热解过程^[6~8]。在此基础上, 在加压热重

上研究了天然焦与 CO_2 的气化反应特性^[9]。周俊虎、Lin 等人对焦的蒸汽气化特性进行了研究^[10~12], Lin Kaushal Pohorel 等人利用流化床开展了煤、煤焦或生物质的气化特性研究^[13~16], ASPEN PLUS 也用于气化过程的模拟^[17]。

本研究在小型流化床实验装置上进行天然焦蒸汽气化实验, 考察以蒸汽为主的气化介质中添加一定的氧量对天然焦气化的特性的影响。同时, 利用 ASPEN PLUS 软件对其过程进行模拟, 与实验结果进行了对比。

1 实验部分

1.1 实验系统

1.1.1 实验装置

流化床气化装置如图 1 所示。炉膛主体用 $0\text{Cr}25\text{Ni}20$ 耐热钢制成, 尺寸 $\phi 50\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 炉体有效高度 $1\ 600\text{ mm}$, 布风板开孔率 2% 。试样经星型加料器用氮气加入, 煤气经旋风分离器除尘后进入冷却器冷凝, 再经干燥塔干燥, 通过流量计计量, 收集气体并检测成分。如图所示, 气化炉本体外侧绕有 3 段电加热器, 向气化过程提供气化所需热量, 维持实验温度。

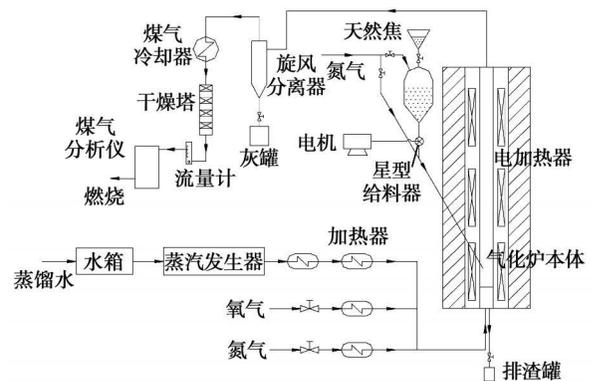


图 1 流化床天然焦—蒸汽气化系统示意图

收稿日期: 2009-01-06 修订日期: 2009-04-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (90410009 50776018); 国家重点基础研究 973 基金资助项目 (2007CB210101)

作者简介: 向文国 (1964—), 男, 江苏泰兴人, 东南大学副教授。

1. 1. 2 实验样品及进料量的确定

实验所用徐州沛城煤矿天然焦成分分析, 结果如表 1 所示, 低位热值 26 59 MJ/kg 平均粒径 1 mm。床料为石英砂, 平均粒径 0. 23 mm。流化风速取 1. 26 m/s; 流化数 2. 5。蒸汽兼作流化介质, 质量流量为 1. 05 kg/h; 试样加入量为 0. 2 kg/h。为加快气化反应速率, 在气化介质中增加纯氧, 氧量从零开始, 以 0. 1 L/min 的量递增至 1. 0 L/min。气化反应温度设定为 900 °C。

表 1 沛城煤矿天然焦的元素分析和工业分析数据

元素分析 % (mass, daf)					工业分析 % (mass, air dry)				
C	H	N	S	O	M	FC	V	A	
93.12	1.99	1.10	0.58	3.21	0.81	73.99	9.05	16.15	

1. 1. 3 反应时间确定

图 2 为某实验工况下天然焦蒸汽气化各气体成分随反应时间的变化关系。从图中可以看出, 在开始反应的前 5 min 气体成分有所波动, 随着反应时间的延长各煤气组分含量波动较小。在改变加料间隔时间实验中发现, 在保持加料速率相同的情况下, 随着间隔时间的缩短, 气化反应的产物成分的波动有所减小。综合考虑以上因素, 实验中每一工况在批次加料后气化反应时间确定为 30 min。

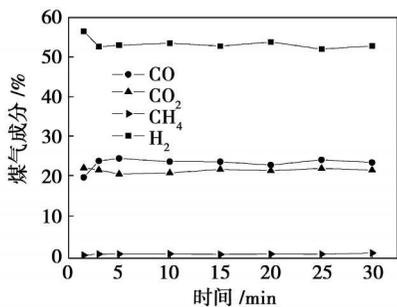


图 2 气体成分随时间的变化

1. 2 结果与讨论

1. 2. 1 气化介质中氧量对产气量及碳转化率的影响

试样的碳转化率用产气中碳原子的摩尔数与加入碳原子的摩尔数之商来计算。气化介质中氧量的增加使得气化反应速率明显加快, 产气量、碳转化率不断增加, 实验结果如图 3 所示。随着氧量的增加, 产气量的增幅速率不同, 在氧量低于 0. 2 L/min 时, 产气量增幅较大, 随着氧气量的进一步增加, 产气量的增幅变得缓慢。无氧单纯蒸汽气化反应, 煤气产量为 136 L/h, 氧量增加到 0. 2 L/min 时, 产气量为

239 L/h 增加了 1. 8 倍。当氧量从 0. 2 L/min 增加到 1. 0 L/min 时, 煤气产量为 278 L/h, 增幅不到 1. 2 倍。

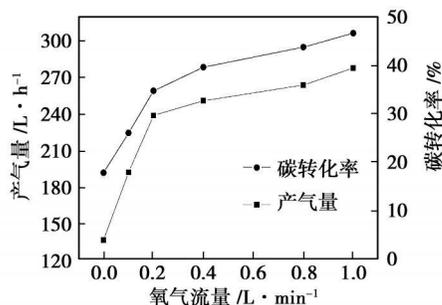


图 3 氧量对产气量及碳转化率的影响

实验过程中, 随气化介质中氧量的变化, 碳转化率的变化趋势与气化过程产气量变化趋势一致。在蒸汽和氧气组成的气化介质中, 随氧分压的增加, 碳转化率增加, 刚开始增加比较明显, 随着氧量的进一步增加, 其增加速率趋缓, 转折点出现在氧量为 0. 2 L/min。实验结果与我们在加压热重仪上试验结果一致。热重实验结果表明, 天然焦蒸汽气化时, 在气化介质中氧气浓度占 5% 时 (相当于本实验的 1. 0 L/min), 碳转化率可提高 1. 1 倍。

1. 2. 2 气化介质中氧量对煤气组分的影响

随着气化介质中氧量的改变, 煤气成分以及各煤气成分的产量也随之发生变化, 如图 4 和图 5 所示。随着氧量的增加, 煤气组分中有效气组分 (H₂ + CO + CH₄) 将降低, 其中 H₂ 的降低幅度较大; 合成气中 CO₂ 含量明显增加。随着氧浓度的增加, C 与 O₂ 之间发生燃烧反应, 产生的 CO₂ 含量将增加。当氧量增加到 1. 0 L/min 时, 产生 CO₂ 的量与 H₂ 的量相接近。在氧量少于 0. 2 L/min 时, 煤气成分各组分产气量增加, 与后面的模拟结果一致。

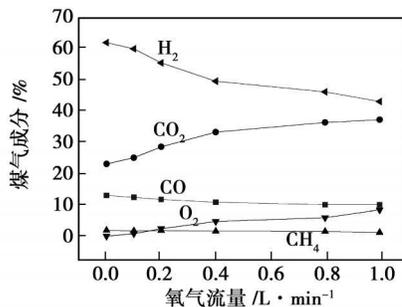


图 4 煤气成分随氧量的变化关系

实验过程中, 随着氧量的进一步增加, 煤气组分中检测出了未及反应的氧, 且其含量逐渐增加。理

论上, 在 900 °C 的还原性的煤气气氛下, 氧气将会瞬间完成与 CO、H₂ 或 CH₄ 之间的氧化反应。实验中可能与实验段行程短以及出口段迅速水冷有关, 气体在流化床合适温度段内的停留时间短, 未及反应就被冷却, 随着氧浓度的增加, 部分氧气未及反应即流出流化床反应器。

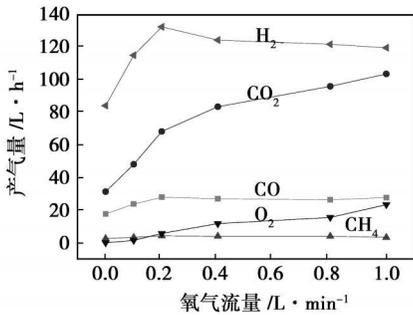


图 5 各组分煤气产量随氧量的变化关系

1.2.3 气化介质中氧量对有效气组分及热值的影响

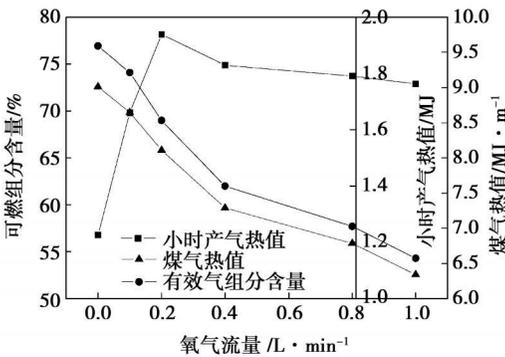


图 6 有效气组分、煤气热值随着氧量的变化

随着氧量的增加, C 与 O₂ 反应使得气化反应速率增加, 同时也生成较多的 CO₂, 导致煤气中有效组分含量下降。而煤气热值随着有效组分含量的变化而变化, 且变化趋势一致, 即随着气化介质中氧量的增加而下降。从图 6 可见, 随着氧量的增加有效组分和煤气热值降低明显, 氧量从零增加到 1 L/m³ 时, 有效组分含量、煤气热值分别从 76.9%, 9.01 MJ/m³ 下降到 54.3%, 6.34 MJ/m³, 分别下降了 29.4% 和 29.6%, 均接近了 30%, 可见氧量是影响煤气热值的主要因素。如前所述, 随着氧气含量的增加, 产气率增加, 而煤气中的有效组分含量下降, 这两个因素是影响小时产气热值的主要因素, 其具体变化如图 6 所示。随着氧量的增加, 小时产气热值呈现出先增加后下降的变化趋势, 其转折点是

氧量为 0.2 L/m³ 时。氧量从零增加到 0.2 L/m³ 时, 小时产气热值从 1.23 MJ 增加到 1.96 MJ 增加了 1.6 倍。

2 模拟结果与实验结果对比

2.1 ASPEN 气化过程模拟

利用 ASPEN PLUS 软件模拟氧量对天然焦气化特性影响, 气化炉模拟所选用模块如表 2 所示。

表 2 气化炉模拟所选反应器模型

反应模块类型	反应模块功能	对应模拟反应步骤
RYIELD	能够规定反应器的收率	煤分解成单分子成分
RGBBS	根据 Gibbs 自由能最小原理实现化学平衡、相平衡	煤分解成的单分子与 H ₂ O 进行的气化反应
SSPLIT	把物流分成不同类型的物流	气化反应炉的气固分离

图 7 为模拟流程图。非常规物性物质天然焦先进入 RYIELD 模块, 将其按元素守恒分解为常规组分 (C、H₂、O₂、S、N₂、C₂) 和灰, 这些常规组分在气化炉 (RGBBS 模型) 中与水 (物流 H₂O)、氧气 (物流 O₂) 进行气化反应, 再经过分离 (SSPLIT 模块) 得到纯净的煤气。ASPEN PLUS 模拟遵循质量和热量守恒, 并未考虑反应动力学特性。

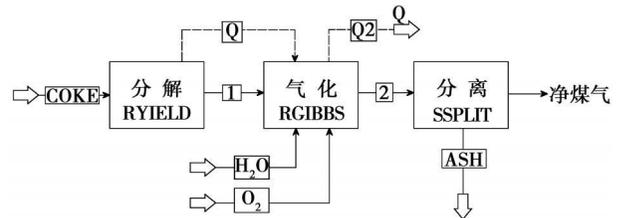


图 7 ASPEN PLUS 模块编程流程图

2.2 实验值与模拟值对比

不同氧量下, 煤气成分、煤气热值、产气量的模拟值与实验结果对比如图 8 ~ 图 10 所示。由图 8 可以看出, 煤气成分实验结果与模拟结果基本一致, 略有差距。煤气中 H₂ 含量的模拟值高于实验值, 而 CO 和 CO₂ 含量的模拟值低于实验值。在 ASPEN PLUS 模拟计算过程中, 不考虑化学反应的动力学过程, 假设反应时间充足, 反应达到了平衡态。在氧量较少情况下, 主要发生水煤气反应: C 与 H₂O 生成 CO 和 H₂; 而且 CO 继续与 H₂O 反应生成 CO₂ 和 H₂。与实验相比, 模拟计算取反应平衡参数, H₂ 和 CO₂ 含量将会偏高, 而 CO 含量偏低, 该结果并影响

有 O₂ 气化模拟结果。氧量进一步增加,对于 ASPEN PLUS 模拟,计算的前提是:首先 O₂ 与 C 反应生成 CO 进而与 CO 生成 CO₂;然后在氧量不足的情况下,发生水煤气反应。因而,模拟结果一氧化碳含量随氧量增加而提高;由于 CO₂ 的增加,不利于第二水煤气反应 CO+H₂O→CO₂+H₂ 正向, H₂ 含量将会下降,而且由于 O₂ 存在,与 H₂ 之间存在反应,也会促使 H₂ 的下降。而实验中,由于 C 与 O₂ 的反应是一个强放热过程,在一定条件下可以自发进行。在高温下两者迅速发生反应,生成 CO₂。由于 CO₂ 在床内停留时间短, C+CO₂→2CO 的反应不能达到平衡,不利于正反应的进行,使得在有氧情况下,煤气中 CO₂ 含量高于模拟计算结果。

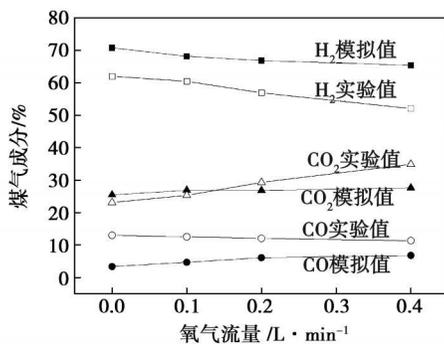


图 8 气化介质中氧量对煤气成分的影响

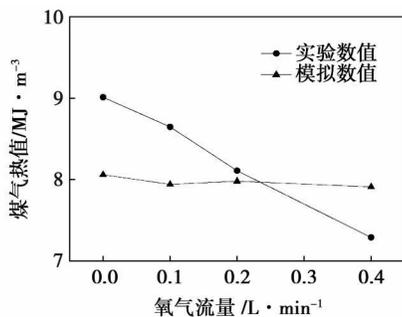


图 9 气化介质中氧量对煤气热值的影响

煤气热值由煤气组分决定。模拟结果表明,随着氧含量的增加,煤气中 CO₂ 含量变化小,煤气组分中有效气组分变化趋于不变,煤气热值趋于稳定;而实验中,随着氧含量的增加,CO₂ 的含量上升,煤气组分中有效气组分下降,煤气热值趋于下降,如图 9 所示。另外,随着气化介质中氧量的增加,模拟计算产气量高于实验数据,二者的变化趋势相同,如图 10 所示。随着氧量的增加,产气量增加。氧量较小(小于 0.2 L/m³)时,产气量增幅明显;随着氧量的进一步增加,产气量的增幅趋缓。数值上,实验数据

小于模拟计算值,原因在于 ASPEN PLUS 模拟计算中假设气化反应时间无限长,反应达到了平衡状态,而实验过程相对时间短,反应不够充分。

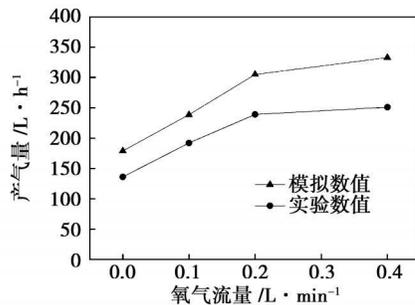


图 10 气化介质中氧量对产气量的影响

3 结 论

实验与模拟结果均显示,气化介质中氧含量明显影响着天然焦气化的特性。实验结果表明:氧含量增加,碳转化率和煤气产量显著提高,但煤气中氢气与一氧化碳的含量均减少,二氧化碳含量增加。实验条件下,气化介质中氧含量 0.1 L/m³ 的情况下,氢气、一氧化碳和二氧化碳的体积分数分别为 60%、13%和 24%;氧含量为 0.4 L/m³ 时,各气体体积分数分别为 54%、10%和 35%。另外,通过对比实验结果与模拟计算结果,表明 ASPEN PLUS 软件能够有效模拟天然焦蒸汽的气化过程,这为研究天然焦气化特性提供很大帮助。

本实验装置规模较小,依靠外部电加热维持实验温度;而实际气化过程需要通过消耗一定量的氧气、燃烧部分碳提供气化所需要的热量。尽管实验结果在某些方面与实际气化炉有一定偏差,但实验中通过外部电加热模拟天然焦和氧气之间部分燃烧维持气化温度,获得的反应规律和反应机制将会对下一步的实验放大具有参考价值 and 指导意义。

参考文献:

- [1] KWIECINSKA B K, HAMBURG G, VLEESKENS JM. Formation temperatures of natural coke in the lower Silesian coal basin, Poland: Evidence from pyrite and clays by SEM-EDX. *Journal of Coal Geology* 1992, 21(4): 217-235.
- [2] SANYAL S P. Petrology of natural coke associated with igneous intrusives in parts of the RANIGANJ coalfield. *Memoirs of the Geological Survey of India* 1984, 117: 111-117.
- [3] KHORASANI G K, MURCHISON D G, RAYMOND A C. Molecular disordering in natural cokes approaching dyke and sill contacts. *J. Fuel* 1990, 69(8): 1037-1046.
- [4] 王乃计, 戴绪国, 彭万旺. 天然焦制半水煤气工艺的特性研

- 究[J]. 煤气与热力, 2000 21(2): 103—106
- [5] 张立文, 刘 满. 采煤副产品——天然焦的开发与利用[J]. 中国能源, 1994 10: 10—13.
- [6] 庞克亮 向文国, 赵长遂. 天然焦的热解及动力特性[J]. 东南大学学报, 2006 36(5): 751—754.
- [7] KELANG PANG, CHANGSUI ZHAO, WENGUO XIANG. Investigation on pyrolysis characteristics of natural coke[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2007 80(1): 77—84
- [8] 庞克亮 向文国, 赵长遂. 沛城煤矿天然焦的热解特性[J]. 化工学报, 2007 58(4): 994—1000
- [9] 庞克亮 赵长遂, 林良生, 等. 天然焦的 XRD 及气化特性[J]. 燃料化学学报, 2007 35(3): 268—273
- [10] 周俊虎, 匡建平, 周志军, 等. 黑液水煤浆焦 C—H₂O 气化反应特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2007 27(14): 41—45
- [11] LU HAQ, LUO CHUNHUA, TOYOTA M et al. Kinetics of CO₂ / char gasification at elevated temperatures Part II: Clarification of mechanism through modelling and char characterization [J]. Fuel Processing Technology 2006 87(9): 769—774.
- [12] LU HAQ, LUO CHUNHUA, KATO S et al. Kinetics of CO₂ / char gasification at elevated temperatures Part I: Experimental results[J]. Fuel Processing Technology 2006 87(9): 775—781.
- [13] LIM M T, ALMUDDIN Z. Bubbling fluidized bed biomass gasification— Performance, process findings and energy analysis[J]. Renewable Energy 2008 33(10): 2339—2343.
- [14] KAUSHAL P, PÖLLT, HOFBAUER H. Model for biomass char combustion in the riser of a dual fluidized bed gasification unit Part I— Model development and sensitivity analysis[J]. Fuel Processing Technology 2008 89(7): 651—659.
- [15] KAUSHAL P, PÖLLT, HOFBAUER H. Model for biomass char combustion in the riser of a dual fluidized bed gasification unit Part II— Model validation and parameter variation[J]. Fuel Processing Technology 2008 89(7): 660—666.
- [16] FOHO OHO WEL M, VOSECKÝ M, HEJDOVÁ P et al. Gasification of coal and PET in fluidized bed reactor[J]. Fuel 2006 85(17—18): 2458—2468.
- [17] NIKOOM B, MAHNPEY N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS[J]. Biomass and Bioenergy 2008 23(12): 1245—1254.

(本文责任编辑 单丽华)

新技术、新设计

汽轮机电动液压调节系统参数的研究和优化

据《Теплоэнергетика》2009年4月号报道,俄罗斯УТЗ(乌拉尔涡轮机厂)的研究人员对汽轮机电动液压调节系统的参数进行了分析和优化。

汽轮机传统的液压调速调节系统线性数学模型所进行的分析表明,改进汽轮机调速调节系统动态特性唯一的方法是提高调节阀伺服电动机的快速动作的速度,借助于增加伺服电动机位置回路(位置控制器)内的力可以在控制过程内做到这一点。但是,在液压调节系统内不增加调节的滑油系统的功率和不做相当大的结构改变就不可能做到这一点。在电动液压调节系统内,利用伺服电动机现有的结构,增加位置控制器内的力是优化调节系统特性的主要方法。

完成的具有电动液压变换器的电动液压调速调节系统线性数学模型的分析允许求得位置控制器内力的最佳值,该数值要比具有液压反馈(乌拉尔涡轮机厂汽轮机内的反馈锥)的伺服电动机结构内实现的力高3~4倍。

根据电动液压调节系统根轨迹图的分析,确定了对电动液压变换器的要求,以便保证调节系统必要的性能。在电动液压变换器的时间常数小于0.1 s时可以得到最好的性能指标。

提供的关于电动液压调节系统参数优化的结果是针对乌拉尔涡轮机厂 T—110/120—12.8型汽轮机得到的,该系统的数学模型结合了3个主要的时间常数:转子时间常数、伺服电动机时间常数和内部蒸汽容积时间常数。显然,它们对于其它具有类似动态特性的各种型号汽轮机也是有效的。

(吉桂明 摘译)

底饲进料循环喷动床进料与回料混合特性及影响因素 = Feed and Return Material Mixing Characteristics of a Underfeed Circulating Spouted Bed and Their Influencing Factors 刊, 汉 1 / TAO Min JIN Bao sheng YANG Ya ping et al (College of Energy Source and Environment, Southeast University Nanjing, China, Post Code 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25(1). — 91 ~ 96

With quartz sand and calcium hydroxide serving as the feed and return material respectively studied were the particle mixing characteristics of a $\phi 0.6 \text{ m} \times 15 \text{ m}$ underfeed circulating spouted bed in a desulfurization tower. The mixing entropies at various locations and its mixing indexes of the underfeed and return material at various elevations were calculated by utilizing the solubility difference of the quartz sand and calcium hydroxide in water and the influence of various operating parameters on the particle mixing behavior of particles in the tower was analyzed. The research results show that the mixing index can reflect very well the mixing quality of the feed and return material particles in the tower. With an increase of the fluidization speed, the mixing indexes at various elevations in the tower assume an ascending tendency. The spouting velocity and circulation ratio conspicuously affect the particle distribution characteristics in the tower, especially at its bottom. When a relatively high spouting speed and a comparatively high circulation ratio are adopted, the mixing index will go up accordingly, indicating that the mixing quality in the tower has been improved. Key words: underfeed circulating spouted bed, desulfurization, mixing entropy, mixing index

氧量对天然焦蒸汽气化特性的影响研究 = Study of the Influence of the Oxygen Quantity on Natural Coke Steam Gasification Characteristics 刊, 汉 1 / XIANG Wen guo ZHAO Chang sui (College of Energy Source and Environment, Southeast University Nanjing, China, Post Code 210096), PANG Ke lang (Research Center for National Power Plant Combustion Engineering Technology, Shenyang, China, Post Code 110034) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25(1). — 97 ~ 101

On a small sized fluidized bed (diameter $\phi 50 \text{ mm}$ and height 1 600 mm) test rig, an experimental study has been performed of Peicheng originated natural coke steam gasification reaction. The influence of the gasification medium steam, when mixed with oxygen, on the gas production capacity, carbon conversion rate, coal gas heating value and gas constituents etc. was investigated and compared with the simulation results of the gasification process obtained by using software ASPEN PLUS. During the test, the amount of natural coke sample has reached 0.2 kg/h, the steam flow rate was 1.05 kg/h and the gasification temperature was 900 °C. The test results show that the oxygen content in the gasification medium influences evidently the natural coke steam gasification characteristics. With an increase of the oxygen content (0 ~ 0.2 L/min) in the initial stage, the coal gas production capacity will increase by 1.76 times, and the carbon conversion rate by 1.94 times, both of which rise remarkably. With a further increase of the oxygen content (0.2 ~ 1 L/min), the growth margin will gradually decrease, the gas production capacity increase by 1.16 times and the carbon conversion rate will rise by 1.34 times. The volumetric fraction of effective gases ($\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$) in the coal gas and its heating value will continue to go down. The effective gas proportion will descend from 76.9% to 54.3% and the heating value of the coal gas decrease from 9.01 MJ/m³ to 6.34 MJ/m³, but the volumetric fraction of CO₂ will increase obviously from 23.1% to 37.3%. The simulation results obtained by using software ASPEN basically correspond with the test ones. Therefore, the foregoing can offer guidance for practical engineering applications. Key words: natural coke, fluidized bed, simulation, steam gasification

氢含量对氢气/甲烷混合气扩散燃烧特性的影响研究 = Investigation of the Influence of the Hydrogen Content on the Diffusion Combustion Characteristics of Hydrogen/methane Hybrid Gas 刊, 汉 1 / WU Hui MU Ke jin WANG Yue et al (Key Laboratory on Advanced Energy and Power Engineering, Thermophysics Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code 100190) // Journal of Engineering for Ther