

高硫粉煤型煤化常压固定床气化的研究

②
8-13

曹登祥 彭晓青 张玉梅
林玉梓 臧子璇 张家兰 陈小林

TQ5-46

(重庆建筑大学城市建设学院 630045)

摘要 研究和开发高硫粉煤的成型与固硫技术,既能综合利用资源、改善能源构成,又能拓宽常压固定床的气化原料途径,并为高硫粉煤的应用和煤矿企业经济效益的提高探寻了一条新路。

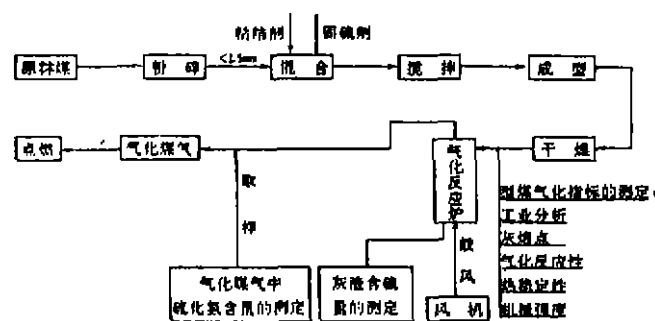
关键词 高硫粉煤、成型固硫、常压气化、常压固定床

中图分类号 TQ546

我国是世界上煤炭生产大国,1996年原煤产量高达12.6亿吨,居世界第一位。可见,煤是我国最主要的能源,据有关资料统计,煤已占我国能源总耗量的75%左右。因此,研究和开发煤炭的应用技术,尤其是随着采煤机械化程度的提高,粉煤率通常在55%以上,最高可达80%左右,故研究和开发粉煤的应用技术,迫在眉睫,它既能综合利用资源、改善能源构成,又能获得理想的经济效益、环境效益及社会综合效益。为此,笔者基于上述目的,承担了重庆市科委的重点科研项目《高硫粉煤型煤化常压固定床气化的研究》。

1 试验的技术路线

研究的目的是探索最佳的高硫粉煤成型粘结剂和固硫剂,使型煤满足常压固定床气化的各项指标,即选用不同煤种的不同组分和气化特性参数,掺入不同组分和不同配比的粘结剂与固硫剂,分别对各种方案型煤的气化特征参数的测定和热态试验来验证其粘结剂的成型效果和固硫剂的固硫效率。为此,特设计了如图1所示的试验技术路线。



收稿日期:1997-02-20

曹登祥,男,1941年生,副教授
重庆市科委重点科研项目

图1 试验技术路线

2 原料煤的准备与测试

我们选用重庆地区三个煤矿有代表性的煤种作为试验原料,即都是含硫量高的粉煤。并根据 GB 212-77、GB 214-77、GB 219-77 和 GB 220-77 国标对其进行工业分析、全硫分析,并对灰熔点及反应活性进行测定,分析测定数据如表 1 所示。

3 粉煤成型工艺及粘结剂与固硫剂的选择

3.1 粉煤成型工艺及其选择

根据原料煤的工艺性能和加工方式的不同,粉煤成型工艺可分为冷压和热压两大类,即冷压成型工艺是将原料煤掺加粘结剂后,通过混合均匀、加压成型、后处理(干燥)等工序得到的气化型煤如图 2 所示;热压成型工艺是将具有一定粘结性的烟煤(单种煤或配合煤)经快速加热到烟煤的塑性温度区间恒温、烟煤迅速热解、软化而产生一定数量的胶质体,再加压成型,即可得到热压型煤,如图 3 所示。

表 1 原料煤煤质分析数据

项 目		试验号		
		1-1	1-2	1-3
		煤种		
		C ₁₋₁	C ₁₋₂	C ₁₋₃
工业分析 (%)	水分 Mad	1.27	1.32	1.29
	灰分 Ad	19.93	29.02	31.26
	挥发分 Vd	11.64	15.48	15.90
	固定碳 FCd	68.43	55.50	52.84
灰熔点 (°C)	变形温度 DT	1 430	1 390	1 300
	软化点 ST	> 1 450	1 440	1 380
	熔融点 FT	—	> 1 450	1 450
全硫	Std 1% I	4.48	3.24	2.78
反应活性 a _{o₂} (%)	850 °C	1.0	0.9	1.4
	900 °C	1.0	1.8	1.9
	950 °C	4.9	6.1	5.0
	1 000 °C	12.9	13.0	10.1
	1 050 °C	23.8	21.0	16.0
	1 100 °C	41.8	27.9	20.7

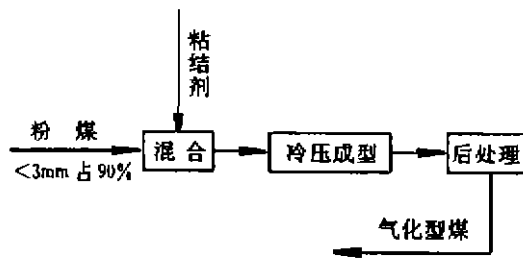


图 2 粉煤冷压成型工艺图

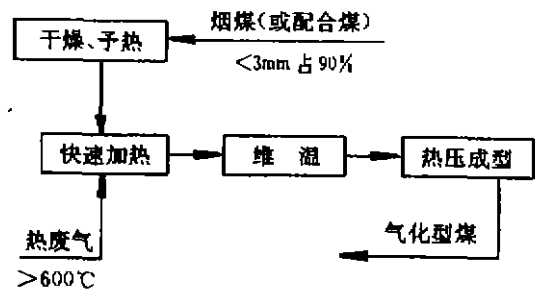


图 3 粉煤热压成型工艺图

由于热压成型工艺较冷压成型工艺复杂,机械设备多、投资大、运行费高,故本项目研究选用成型工艺较简单、设备投资少的冷压成型工艺。

3.2 冷压成型粘结剂与固硫剂的研究及选择

粉煤冷压成型的气化型煤质量,关键是成型粘结剂和固硫剂的性能。针对笔者研究的

课题内容是高硫粉煤型煤化后用于常压固定床气化,故选用的粘结剂和固硫剂一是应具有粘结性能强,能提高型煤冷态和热态的强度,尤其是热态强度,即热稳定性好;二是应具有碳含量高或挥发分高,能参与气化反应,使其多产煤气;三是应具有较好的化学反应性,能加速气化反应;四是应具有原料来源广、价格便宜的特点,最好能就地取材,可降低生产成本等。

研究中,我们对国内外粉煤成型与高硫煤固硫的技术和研究成果进行了综合分析,有的工艺太复杂,有的技术条件要求太苛刻,有的操作难以控制,有的投资费用又太高,实施起来制约的因素太多。因此,我们借鉴了前人各自的技术机理和特点,研制出一种质优、价廉、原料易得(有些是工业生产的废弃物)的新型高硫粉煤成型与固硫的复合型粘结剂(含固硫剂),如表 2 所示。粘结成型的圆柱形型煤($\varnothing 12 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$),满足了常压固定床气化型煤的各项气化指标,如表 3 所示。

表 2 复合型粘结剂的组分与配比

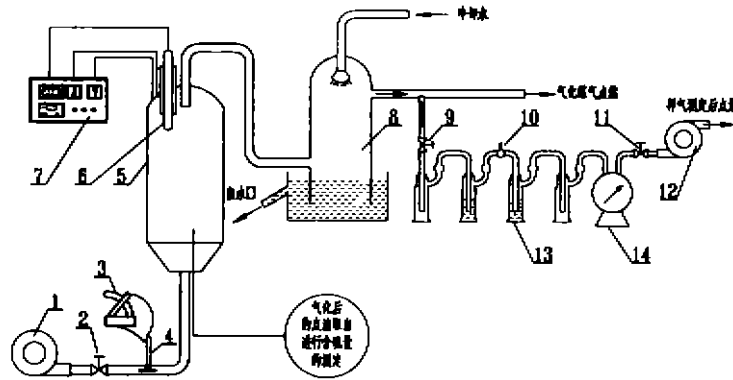
型煤编号	C_{T-1}	C_{T-2}	C_{T-3}
型煤组成	$C_{T-1} : S : O : P : Ca$	$C_{T-2} : S : O : P : Ca$	$C_{T-3} : S : O : P : Ca$
型煤配比	84 : 30 : 1.5 : 1.5 : 10.0	84 : 3.5 : 1.25 : 1.25 : 10.0	84 : 40 : 1.0 : 1.0 : 10.0
备注	$C_{T-1}, C_{T-2}, C_{T-3}$ 分别为三种试验原料煤; S—粘土; O—有机粘结剂(焦油氨水、腐植酸等); P—工业废液(造纸废液、废碱液等); Ca—活性大于 80% 消石灰。		

表 3 三种不同原料煤、型煤的主要气化特性指标比较

项 目		试验号	1-1	2-1	1-2	2-2	1-3	2-3
		煤种	C_{T-1}	C_{T-1}	C_{T-2}	C_{T-2}	C_{T-3}	C_{T-3}
灰 熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	变形温度 DT		1 430	1 210	1 390	1 180	1 300	1 170
	软化温度 ST		> 1 450	1 270	1 440	1 270	1 380	1 230
	熔融温度 FT		—	1 310	> 1 450	1 340	1 450	1 320
反 应 活 性 α_{O_2} (%)	850 $^{\circ}\text{C}$		1.0	15.8	0.9	9.1	1.4	16.8
	900 $^{\circ}\text{C}$		1.0	25.1	1.8	13.3	1.9	21.7
	950 $^{\circ}\text{C}$		4.9	37.5	6.1	22.2	5.0	31.0
	1 000 $^{\circ}\text{C}$		12.9	50.1	13.0	35.0	10.1	42.7
	1 050 $^{\circ}\text{C}$		23.8	60.8	21.0	50.9	16.1	54.2
	1 100 $^{\circ}\text{C}$		41.8	67.70	27.9	66.0	20.7	62.3
热稳定性 > 6 mm 占 (%)			—	73.3	—	70.8	—	68.8
机械强度 > 6 mm 占 (%)			—	81.6	—	71.1	—	76.8
备注		$C_{T-1}, C_{T-2}, C_{T-3}$ 为三种不同型煤。						

4 型煤气化工艺流程与气化试验

4.1 气化试验的工艺流程及主要设备



1-风机 2-球阀 3-倾斜式微压计 4-毕托管
5-常压固定床热态试验炉 6-热电偶和套管 7-可控硅控温装置 8-冷却塔
9-取样阀 10-T形三通旋塞 11-螺旋夹 12-真空泵 13-洗气瓶 14-湿式气体流量计

图4 型煤气化工艺流程

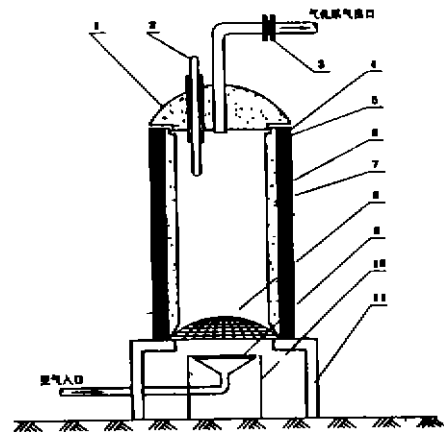
为了实现热态气化实验目的,我们设计了如图4所示的型煤气化工艺流程,常压固定床气化炉是热态试验的重要设备,它是由耐高温的硅碳耐火材料制成的圆柱形筒体。在进行气化实验之前,必须按升温计划进行烘炉,其构造如图5所示。

4.2 气化试验方式及步骤

热态气化试验,我们采用间歇式气化方式,即按设计要求控制炉内料层高度,分批的加入不同的型煤,然后将炉盖盖上,并将热电偶插入炉温监测孔中,再用耐火胶泥将炉盖与炉体密封严实,检查整个系统直至严密不漏气时,方可点火进行热态试验。用电偶和点火法观察炉内气化反应,待气化反应稳定10 min左右,进行煤气取样分析其煤气成份,主要是硫化氢含量分析。每炉按间隔30~40 min至少取3~4次气样分析。每炉气化反应终止后,打开炉盖,并观察炉渣形体变化,及取样进行渣中残炭值、硫化物含量的分析。

4.3 气化试验数据测定与整理

表4中所示的固硫效果是采用不加固硫剂时型煤气化所产生的气化煤气中 H_2S 气体含量 V_{0,H_2S} 与加固硫剂时型煤气化所产生的煤



1-炉盖 2-热电偶和套管 3-法兰 4-炉外壳
5-石棉绳 6-硅酸铝纤维 7-耐火泥 8-炉棚
9-风量分配口 10-出渣门 11-炉台

图5 热态气化实验炉结构

气中 H_2S 气体含量, $V_1^{H_2S}$ 的差值 ΔV 为 $V_0^{H_2S}$ 的百分率表示, 即

$$V_s = \frac{V_0^{H_2S} - V_1^{H_2S}}{V_0^{H_2S}} \times 100\% = \frac{\Delta V}{V_0^{H_2S}} \times 100\% \quad (1)$$

表 5 中所示的固硫效果为另一种表示方法, 它是通过加固硫剂型煤气化反应后的灰渣中硫分含量与型煤中硫分含量的比值 G_s 来表示, 即

$$G_s = \frac{A_s \times G_A}{C_s \times G_C} \times 100\% \quad (2)$$

式中 A_s 、 G_A ——分别为灰渣中硫含量和灰渣总重量, % 和 kg;

C_s 、 G_C ——分别为型煤中硫含量和型煤总重量, % 和 kg;

表 4 以煤气中硫化氢含量来计算固硫剂的固硫效果

项 目	型煤编号					
	$C_{\Pi-1}$	$C_{\Pi-1}$	$C_{\Pi-2}$	$C_{\Pi-2}$	$C_{\Pi-3}$	$C_{\Pi-3}$
不加固硫剂型煤气化煤气中 H_2S 含量 $V_0^{H_2S}$ (mg/NM ³)	458	—	280	—	245	—
加固硫剂型煤气化煤气中 H_2S 含量 $V_1^{H_2S}$ (mg/NM ³)	—	110	—	71	—	57
固硫剂的固硫率 $V_s = \frac{V_0^{H_2S} - V_1^{H_2S}}{V_0^{H_2S}} \times 100\%$ (%)	76.0		74.6		76.7	
备注	表中数据是粘结剂和固硫剂最佳方案的成果数据。					

表 5 以灰渣硫分与型煤硫分含量关系来计算固硫剂的固硫效果

项 目	型煤编号					
	$C_{\Pi-1}$	$C_{\Pi-1}$	$C_{\Pi-2}$	$C_{\Pi-2}$	$C_{\Pi-3}$	$C_{\Pi-3}$
型煤含硫量 G_C (%)	4.11	3.95	3.18	3.03	2.64	2.45
型煤重量 G_C (Kg)	4.810	4.850	4.850	4.800	4.820	4.820
灰渣含硫量 A_s (%)	0.22	7.79	0.42	6.17	0.40	5.03
灰渣重 G_A (Kg)	1.650	1.720	1.60	1.650	1.680	1.700
固硫率 $G_s = \frac{A_s \times G_A}{G_C \times G_C} \times 100\%$ (%)	1.86	73.26	4.47	70.92	5.34	73.15
固硫增长 (%)	71.40		66.45		67.81	
备注	表中数据是粘结剂和固硫剂最佳方案的成果数据。					

5 结 论

1) 在保证型煤的粒度等级满足常压固定床气化炉入炉原料要求的前提下, 在球形、扁圆形、棱柱形及圆柱形等诸多形体中, 选用圆柱形型煤 ($\varnothing 12 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$), 在气化过程中具有较好的气体流体力学条件、最佳的反应比表面积和充裕的气-固相反应时间等优点, 加之其成型设备简单、成型技术易掌握、成本最低。

2) 采用复合型粘结剂冷压成型是目前工艺最简单、操作易掌握、设备较少、投资较低的粉煤成型工艺。尤其通过实验验证冷压型煤能满足气化各项指标的要求, 有的指标比预

定的还高出很多,如型煤的气化反应活性由预计的 $\alpha_{\text{CO}_2} = 30\% \sim 35\%$,提高到 $\alpha_{\text{CO}_2} = 62\% \sim 67\%$,机械强度由预计的 $R_0 \geq 60\% \sim 65\%$,提高到 $R_0 \geq 70\% \sim 80\%$ 。

3) 高硫粉煤型煤化除了满足气化指标要求外,另一关键问题是如何降低煤气中的硫含量,以获得优质的原料气或燃料气为目的。因此,根据固硫机理探索出一种复合型固硫剂,它具有物理、化学及生物化学的脱硫性能,所以固硫效率由预计的45%提高到70%以上,而且已从气化煤气中 H_2S 含量和灰渣中硫分含量的两种不同测试方法固硫率近乎完全一致的结论得到了证实。

4) 高硫粉煤型煤化用于常压固定床气化具有广阔的前景,它拓宽了常压固定床的气化原料途径,为四川高硫粉煤的应用和煤矿企业经济效益的提高探寻了一条新路。

在此项目的研究成果基础上,笔者已计划选点进行中试来扩展成果,为工业化生产作更深层的研究与探索。

参 考 文 献

- 1 陈滋胤. 型煤成型与型煤粘合剂的研究. 煤气与热力. 1996, 3
- 2 徐永生. 煤脱硫技术的研究. 煤气与热力. 1991, 3
- 3 李淑芬. 型煤催化气化活性研究. 煤气与热力. 1994, 4
- 4 重庆煤炭研究院煤化所情报组. 煤脱硫的新方法. 内部资料汇集, 1983
- 5 林永志等. 具有催化活性型煤的研究. 煤气与热力. 1994, 6
- 6 J. Abbasian 等(美国). 李晓东译. 用钙基吸收剂对燃料进行脱硫. 煤炭综合利用. 译丛 1991, 1
- 7 小川胜美等(日). 朱林等译. 煤的化学脱硫脱灰处理. 煤炭综合利用. 译丛, 1991, 4
- 8 金志刚. 煤气测试技术手册. 天津: 天津大学出版社, 1994
- 9 C. R. Porter. Removal of Organic Sulfur from Coal, Pentanyl Technology Inc Arvado, Co. 1983
- 10 C. R. Livengood and R. D. Doctor. Coal leaining Progress and Potentiel. 1986

Research on Briquetting High-Sulphur Pulverized Coal for Atmospheric Fixed Bed Gasification

*Cao Dengxiang Pen Xiaoqing Zhang Yumei
Lin Yuzi Zang Zixuan Zhang Jialan Chen Xiaolin*

(Faculty of Urban Construction Engineering, Chongqing Jianzhu University, 630045)

Abstract To study and develop the technology of briquetting and fixed - sulphur of high-sulphur pulverized coal, it can not only utilize resources comprehensively and improve composition of energy resources, but also open up kinds of gasifying raw material for atmospheric fixed bed gasifier, and explore a new way for utilization of high - sulphur pulverized coal and improving the economic benefit of coal mine enterprises.

Key Words high - sulphur pulverized coal, briquetting and fixed - sulphur, atmospheric gasification

(编辑:袁江)