

1999.12.4 32x | 01. 500 3-63

① 煤炭气化过程反应活性及动力学研究*

99.12(4)
3-6

项友谦

TQ541
TQ013.2

王泽津 李顺义 张天华 金建平

(中国市政工程华北设计研究院, 天津 300074) (天津市第一煤气厂, 天津 300112)

摘要 在煤气化反应动力学活性测定装置上,测得了不同气化原料与二氧化碳、水蒸汽反应的动力学参数(反应活化能和频率因子);用燃点测定管测得了燃料在空气中的燃点。用数学模拟法对测得的数据进行了分析与讨论。

关键词 煤气化 反应活性 反应动力学

中图分类号 TU996 TQ541 TQ013.2

1 引言

气体燃料由于具有输送方便、利用效率高、污染少等优点,因此是重要的能源和化工原料。气体燃料除了天然气以外,基本上是从一次能源煤或其他能源转换而来。我国煤炭资源相当丰富,其探明储量约 800 000 Mt,占能源总储量的 90%,1996 年采煤量约 1 377 Mt,约占全国一次能源的四分之三。预计到下个世纪中期,煤炭还会是我国的主要能源,从长远来看,以煤炭为原料的气体燃料制造工艺仍将继续发展。

煤气化过程的主要反应有:



煤气化用的气化剂有氧气、水蒸气、二氧化碳和氢气等。氢气作为气化剂在我国还很少使用。氧与碳的反应速度很快,一旦达到燃点后,其反应速度主要为扩散控制,其速率可通过扩散速率来计算。二氧化碳一般不是专门的气化剂,但是燃烧过程要产生大量的二氧化碳,进而与碳继续反应,在反应过程中也起着重要的作用。水蒸汽是最常用的气化剂,如水煤气、半水煤气、鲁奇加压气化等生产过程均需采用。

煤的气化过程非常复杂,为了进行煤气化反应器的设计或对一现有气化装置进行核算,就要知道各种原料的气化反应活性。反应活性是代表反应速率的重要标志。知道了反应速率即可知道在一定条件下单位时间和体积内能反应掉的煤量。

本文是在国内外煤气化反应动力学研究的基础上,针对上述气化剂建立了一套模拟实际煤气化过程气化反应动力学参数的测定装置,研究了参数测定的方法、数据处理的方法以及数据分析的方法。

2 试验装置与流程

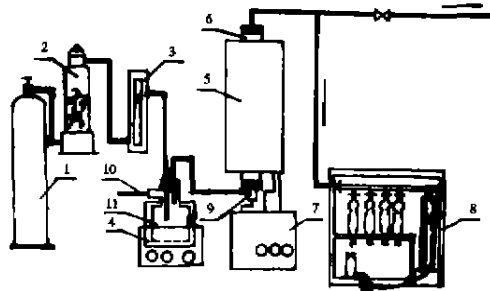
煤与二氧化碳和水蒸气反应活性的测定装置见图 1。反应装置主要的仪器与设备规格如下:

- (1) 反应炉:炉膛高约 600 mm、内径 28 ~ 30 mm,最高温度可达 1 350 ℃的硅碳管竖式炉。
- (2) 反应管:长 800 ~ 1 000 mm,外径 20 ~ 22 mm,耐高温 1 500 ℃的石英管或刚玉管。
- (3) 水蒸气饱和器:氮气通过饱和器时能产生 50 ~ 90 ℃的饱和蒸气。
- (4) 反应温度控制器:具有升温速度控制和恒温性能,最高温度可达 1 300 ℃。
- (5) 恒温水浴:可控制一定温度,在 100 ℃以下。
- (6) 流量计:罗茨式或浮子式均可,量程为 0 ~ 1

000 ml/min。

(7) 气体分析仪:用奥氏气体分析仪,其测定范围为0~100%,精度为0.2%。如有连续式气体分析仪并带记录更好。

(8) 热电偶:铂铑-铂热电偶和镍铬-镍铝热电偶(带不锈钢或刚玉套管)。



1-氮气瓶或CO₂钢瓶;2-气体干燥器;3-流量计;4-水蒸气发生器;
5-反应炉;6-反应管;7-温度控制器;8-奥氏气体分析仪;
9-热电偶套管;10-温度计;11-水蒸汽饱和器
图1 煤与二氧化碳和水蒸汽反应活性的测定装置

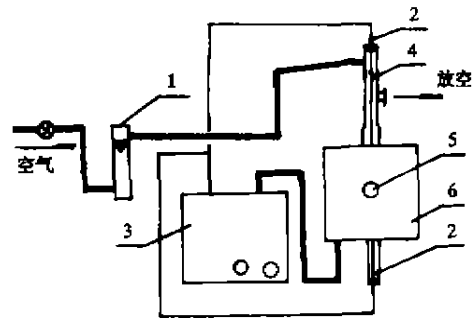
采用该装置测定水蒸气与煤反应活性时,准确测量通过反应器的水蒸气量是关键,也是难度最大的问题。利用在一定温度下的饱和蒸汽压为一定的原理,采用水蒸气饱和器配以恒温水浴的办法,经过反复试验,效果较好,氮气的流速以及饱和器的出口温度都很稳定。

测定的目的是研究煤样在气化炉内的反应活性,煤在炉内基本上是先经过干馏再进行气化,因此煤要在一定温度下进行予处理。先将煤样在管式干馏炉内进行干馏除去挥发分,然后将其筛分并提取粒度为3~6 mm的试样300 g供测定反应活性用。

煤与二氧化碳的反应动力学数据的测定与水蒸气的反应动力学数据的测定方法和操作程序基本相同,只是将氮气改为二氧化碳气体,并且不经过水蒸气饱和器而直接进入反应器。

氧化反应的反应速度虽然可以用传质过程的速率来表示,但需要用燃点作为起始计算温度。燃点是指燃料和氧气(或空气)反应时,燃烧反应速度提高到产生的热量超过气流带走的热量而使燃料的温度迅速增加的温度。显然,反应活性高则燃烧反应速度快,燃点就低。因此用燃点也可以相对表示燃料的反应活性。燃点测定的流程见图2。

燃点测定管插在管式炉内,用调压器控制升温速度,管式炉的中部设有一个窥视孔,可随时观察试样的变化情况。燃点测定管由玻璃套管构成,由于煤和焦炭的燃点一般低于650℃,因此燃点测定管采用95料玻璃管,其中熔有一块砂芯,使之既能通过气体又能托住煤样。



1-气体流量计;2-热电偶;3-温度控制器;
4-测定管;5-窥视孔;6-管式炉
图2 燃点测定流程

燃点测定过程也是先将煤样经干馏除去挥发分,然后将其筛分并选取一定粒度的焦炭装入测定管中。通入30.0 L/h空气。再按一定升温速度(在330℃以前为15~20℃/min,300℃以后为8~10℃/min)加热,每分钟记录一次砂芯上下层的温度,随时通过窥视孔观察试样状况,直到砂芯上层温度突然很快上升,即可停止加热,关闭空气。砂芯上层温度曲线突然变化的点即为燃点。

3 试验数据评价方法

3.1 二氧化碳气化反应速度常数的计算

由于试样的体积难于测量,其重量易测得,因此采用试样重量为基准的反应速度常数 K_{m,CO_2} 来表示。

$$K_{m,CO_2} = \frac{Da \cdot V_0 \cdot T_R}{M_{c,t} \cdot T_0}$$

式中: K_{m,CO_2} —煤气与CO₂反应速度常数,L/g·h;

Da —达姆克勒准数;

V_0 —进口CO₂流量,L/h;

$M_{c,t}$ —t时刻反应试样重量,g;

$$M_{c,t} = M_{c,t-1} - \Delta M_C$$

$M_{r,t-1}$ —上一时间段内的试料量, g;

ΔM_C —上一时间段内反应掉的物料, g;

T_R —反应温度;

T_0 —标准状态温度;

Y_{CO} —反应器出口 CO 浓度, 体积分数。

将测得的反应速度常数与反应温度的倒数绘制在 Arrhenius 图上, 进而得到反应速度常数的频率因子和活化能。

3.2 水蒸气气化反应速度常数的计算

水蒸气气化反应速度常数 K_{m,H_2O} 可按下式计算:

$$K_{m,H_2O} = \frac{1}{M_{r,C}} \times \frac{V_{N_2,NTP} \times C_{gas,NTP} \times (Y_{CO} + Y_{CO_2})}{C_{H_2O,(T_R,P_R)} \times (1 - 2Y_{CO} - 3Y_{CO_2})}$$

式中: K_{m,H_2O} —煤与水蒸汽反应速度常数, L/g·h;

$V_{N_2,NTP}$ —氮气标准体积流量, L/h;

$C_{gas,NTP}$ —标准状态下气体浓度, mol/L;

$C_{H_2O,(T_R,P_R)}$ —水蒸气在反应状态 ($T_R \cdot P_R$) 下浓度, mol/L;

Y_{CO}, Y_{CO_2} —出口气体中 CO、CO₂ 组成, 体积分数。

其它符号意义同前。

由测得的 CO₂、CO 组成根据上述公式可计算出不同温度时的反应速度常数, 再根据 Arrhenius 图就可以求出频率因子和活化能。

4 测试结果与分析

试验中用半焦、焦炭和煤等多种原料进行了多次气化试验。测得的动力学数据汇于表 1, 不同试料的燃点测定值见表 2。

表 1 不同原料的动力学参数

	A 煤	B 煤	C 煤	D 煤	半焦	焦炭
与 H ₂ O 反应的频率因子 (m ³ /kg·h)	7.204 × 10 ⁶	258.688 × 10 ⁶	19.653 × 10 ⁶	20.857 × 10 ⁶	151.212 × 10 ⁶	7.498 × 10 ⁶
与 H ₂ O 反应的活化能 (kcal/kmol)	32708	40969	35643	36459	41181	37491
与 CO ₂ 反应的频率因子 (m ³ /kg·h)	1.098 × 10 ⁶	4.985 × 10 ⁶	1.787 × 10 ⁶	1.005 × 10 ⁶	0.936 × 10 ⁶	0.228 × 10 ⁶
与 CO ₂ 反应的活化能 (kcal/kmol)	31415	33536	32411	31665	30687	29211

表 2 不同原料的燃点

	A 煤	B 煤	C 煤	D 煤	半焦	焦炭
燃点 (°C)	531	528	522	542	542	645

表 3 不同温度下半焦的反应速度

反应温度 (°C)	900	1000	1100	1200
与 H ₂ O 的反应速度 (kmol/kg·h)	0.0330	0.1230	0.3736	0.9696
与 H ₂ O 的反应速度 (kmol/m ³ ·h)	40	147	448	1163
与 H ₂ O 的反应速度 (kg/m ³ ·h)	480	1764	5376	13956
与 CO ₂ 的反应速度 (kmol/kg·h)	0.0186	0.0483	0.1080	0.2166
与 CO ₂ 的反应速度 (kmol/m ³ ·h)	22	58	129	260
与 CO ₂ 的反应速度 (kg/m ³ ·h)	264	696	1548	3120

注: 煤粒的重度按 1200 kg/m³ 计。

为了定量考查动力学数据的影响, 采用数学模拟法来分析。例如半焦在不同温度下与水蒸汽和二

氧化碳的反应速度见表 3。

一般来讲, 固定床气化炉的有效高度约 2.0 m, 其平均体积气化强度为 200 kg/m³·h 左右, 显然比气化温度为 900 °C 时用水蒸气气化的计算气化强度还要低些, 可见气化炉内的实际有效气化区并不高。

气化炉内工况很复杂, 为了说明测定的结果对气化炉的影响, 下面用机理模拟法, 根据测得的动力学数据和燃点数据对鼓空气、水蒸气的发生炉进行模拟分析。主要模拟条件为: 空气量为 870 m³/m²·h, 汽氧比为 0.6 kg/m³。表 4 为不同试样在固定床发生炉内的主要模拟计算结果。由表 4 可以看出: 燃料的反应活性对气化过程的参数有较大的影响。活性高, 则气化强度和热效率高, 在一定气化强度下最高反应温度低。如果活性低, 灰熔点也低的燃料, 气化强度及热效率就更低。用数学模拟法对动力学数据进行分析可以使我们的清晰地看出动力学参数的作用和意义。另一方面, 动力学参数的获得为数学

模拟提供了最重要的基础数据。二者结合起来,对于煤气化反应器的研究将能发挥更大的作用。

表4 发生炉模拟计算的结果

煤种	A煤	B煤	C煤	D煤	半焦	焦炭
最高反应温度(°C)	1187.4	1160.9	1187.6	1196.0	1184.4	1324.2
气化强度(kg/m ² ·h)	414	412	410	405	405	386
煤气组成(%)						
CO ₂	11.88	12.05	11.95	11.98	12.04	12.13
CO	23.00	22.65	22.73	22.58	22.50	21.85
H ₂	25.90	25.71	25.42	25.09	25.15	23.52
N ₂	39.32	39.59	39.90	40.35	40.31	42.50
热值(kJ/m ³)	5 710	5 647	5 626	5 572	5 567	5 312
热效率(%)	67.60	66.97	66.78	66.32	66.22	64.00

5 结 语

利用气化反应活性及动力学参数测定装置和燃点测定装置,只用几十克煤样即可提供煤用水蒸气和二氧化碳进行气化的活化能和频率因子以及在空气中的燃点。利用测得的数据可知道气化原料的气化反应速率,进而可知道气化装置的生产能力,为气化装置的设计提供重要依据。对于现有的气化装置来讲,知道了气化反应动力学数据即可调节气化炉内的条件,使之达到优化的操作状况。

参 考 文 献

- 1 Xiang Youqian. Teoretische Berechnungen der Gleichgewichtszusammensetzung, Bestimmung und Mathematisches Model fuer die Kohlevergasung. Engler - Bunte - Institut der Universitaet Karlsruhe(TH), 1985
- 2 项友谦. 固体燃料转化过程动力学数据的确定. 煤气与热力, 1986, No. 3

RESEARCH ON REACTIVITY AND REACTION KINETICS IN COAL GASIFICATION PROCESS

Xiang Youqian

(North China Municipal Engineering Design & Research Institute, Tianjin 300074, China)

Wang Zejin Li Sunyi Zhang Tianhua Jin Jianping

(Tianjin No. 1 Gas Factory, Tianjin 300112, China)

ABSTRACT Reaction kinetics parameters of diferent gasification material with carbon dioxide and steam were measured in coal gasification reaction kinetics activity apparatus. Combustion temperature of coal in air were measured in combustion temperature tube. Measured data were analysed and discussed with mathmatical model method.

KEY WORDS fixed bed coal gasification, reactivity, reaction kinetics