中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

第 34 卷第 7 期　　煤　炭　学　报　　Vol. 34　No. 7
2009 年　7 月　　JOURNAL OF CHINA COAL SOCIETY　　July　2009

文章编号:0253 - 9993(2009)07 - 0952 - 05

煤焦与水蒸气及 CO_2 共气化反应性研究

徐春霞, 徐振刚, 步学朋, 董卫果, 文　芳, 边　文

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京　100013)

摘　要: 采用常压热天平实验装置, 在温度为 1 173 ~ 1 323 K 条件下, 研究了 3 种煤焦与水蒸气、CO_2 及二者不同配比混合气体的气化特性. 结果表明: 气化反应温度越高, 煤焦的气化反应性越好; 气化剂配比中水蒸气的含量越高, 煤焦的反应性越好. 3 种煤焦与水蒸气及 CO_2 共气化反应性顺序为: 神东 > 宝一 > 王坡; 同一气化剂配比下, 3 种煤焦的平均比气化速率随温度的升高而增大, 同一气化温度下, 3 种煤焦的平均比气化速率随气化剂中水蒸气含量的增加而增大; 3 种煤焦在与水蒸气及 CO_2 混合气体共气化过程中表现出的交互作用不同.

关键词: 煤焦; 水蒸气; CO_2; 共气化; 交互作用

中图分类号: TQ546　　**文献标识码**: A

Characteristic study on the co-gasification of coal chars with CO_2 and steam

XU Chun-xia, XU Zhen-gang, BU Xue-peng, DONG Wei-guo, WEN Fang, BIAN Wen

(*Beijing Coal Chemistry Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing*　100013, *China*)

Abstract: The gasification characteristics of three kind of coal chars with CO_2, steam and the gaseous mixture of this two gases with different ratio were studied at normal pressure, 1 173 ~ 1 323 K, by isothermal thermogravimetry. The results show that the higher the gasification temperature, the better the reactivity of coal charsis. The higher the content of steam in the gaseous mixture of CO_2 and steam, the better the reactivity of coal charsis. Reactivity of three kind of coal chars co-gasification with steam and CO_2 is in the order: Shendong > Baoyi > Wangpo. Mean specific reaction rate of three kind of coal chars increased with temperature at the same mixture ratio of gasifying agent, which also increased with the increasing of steam content in gasifying agent at the same temperature. Different synergistic effects were found during the gasification process of three kind of coal chars with gaseous mixture of steam and CO_2.

Key words: coal char; steam; CO_2; co-gasification; synergistic effect

煤焦与水蒸气及 CO_2 的气化反应是气化过程中最重要的反应, 国内外学者已对 CO_2 单独作气化剂及水蒸气单独作气化剂进行了广泛、深入的研究[1-3], 对于 CO_2 和水蒸气混合气体作气化剂的研究还很少见, 但在实际操作的气化炉中, CO_2 和水蒸气往往是同时存在的, 二者的同时存在对气化反应的影响及是否产生了交互作用, 至今较为完整的实验考察还很少. 笔者在 1 173 ~ 1 323 K 条件下, 采用热天平装置, 考察了 3 种煤焦与水蒸气、CO_2 及二者不同配比混合气体的气化特性, 旨在为工业气化炉中用 CO_2 替代部分水蒸气作气化剂提供理论依据.

收稿日期: 2008 - 08 - 02　　**责任编辑**: 柳玉柏

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2007AA05Z324); 中国矿业大学煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室开放基金项目资助 (CPEUKF06 - 01)

作者简介: 徐春霞 (1982—), 女, 山东日照人, 工程师, 工学硕士. Tel: 010 - 84262967, E - mail: xcx7@ sohu. com

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

1　实验部分

1.1　实验煤焦样品及制备

实验选用 3 种煤焦为研究对象，分别为宝一煤焦、神东煤焦和王坡煤焦，煤焦样由原煤经干馏制备而成. 在管式炉中，将破碎至 0.5 ~ 1.0 mm 的原煤在 N_2 气氛下进行干馏，干馏终温 1 173 K，达到终温后恒温 1 h. 干馏所得的煤焦再进一步制备成不同粒径的颗粒，进行热天平实验. 原煤及其焦样的工业分析及元素分析见表 1，原煤的灰分组成见表 2，煤焦的比表面、孔容及平均孔径见表 3.

表 1　原煤及其焦样的工业分析和元素分析

Table 1　Proximate and ultimate analysis of raw coals and their chars

样　品	工业分析/%				焦渣特征	元素分析/%				M_t /%	$w(S_{t,daf})$ /%	$Q_{gr,ad}$/(MJ·kg^{-1})
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}		$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(O_{daf})$			
宝一原煤	7.80	16.48	43.22	56.78	1	74.42	4.35	1.02	20.07	38.30	0.18	22.38
神东原煤	8.05	5.59	38.26	61.74	2	80.54	4.62	0.94	13.53	13.40	0.37	27.87
王坡原煤	2.68	11.06	8.20	91.80	2	92.05	3.04	1.20	3.46	3.80	0.24	30.89
宝一煤焦	0.55	28.36	4.63	95.37	1	97.75	0.99	0.66	0.07		0.53	24.24
神东煤焦	1.09	7.17	2.20	97.80	2	97.56	0.76	0.43	0.92		0.33	31.46
王坡煤焦	0.85	12.95	2.17	97.83	2	96.91	0.82	0.93	0.78		0.57	29.27

表 2　原煤的灰分组成

Table 2　Ash composition of raw coals　%

煤样	$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(TiO_2)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(SO_3)$	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$	$w(P_2O_5)$
宝一	58.00	17.70	5.62	0.89	7.91	1.15	1.63	1.78	1.42	0.32
神东	25.13	8.80	11.10	0.53	36.20	1.42	11.22	0.39	1.99	0.02
王坡	41.75	34.79	4.02	1.34	8.13	1.15	4.62	0.43	1.08	0.94

表 3　3 种煤焦的比表面、孔容及平均孔径

Table 3　Specific surface area, pore volume and average pore diameter of three coal chars

煤焦样品	比表面/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($mL \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
宝一煤焦	132.6	0.094 13	0.283 9
神东煤焦	17.19	0.013 25	0.308 4
王坡煤焦	1.702	0.003 04	0.714 7

1.2　实验装置和方法及实验条件

热天平实验所用仪器为德国 Netzsch 公司生产的 409PG 型热综合分析仪. 装样量为 15 mg 左右，采用 Ar 为保护气体，流量 15 mL/min. 实验开始前，称好样品，并进行抽真空操作，打开 Ar 阀门，以 10 K/min 升温至设定温度，到达设定温度后，打开进水阀门和/或 CO_2 进气阀门，开始气化反应. 由计算机自动记录反应时间和样品质量的变化.

实验压力为常压，实验温度为 1 173，1 223，1 273，1 323 K，气化剂配比为 100% CO_2，30% 水蒸气 + 70% CO_2，60% 水蒸气 + 40% CO_2，100% 水蒸气（配比不考虑氩气）.

2　实验结果与讨论

2.1　内外扩散影响的消除实验

通过实验研究确定消除内、外扩散的实验条件：不同气化剂配比下气化剂体积流率为 156 mL/min (453 K)，煤焦粒径小于 200 目.

2.2　煤气化反应的影响因素

2.2.1　温度对碳转化率的影响

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

由热重实验得出 3 种煤焦分别在不同水蒸气及 CO_2 配比，不同温度下的碳转化率 x 随反应时间 t 的变化关系. 限于篇幅，只列出 60% H_2O + 40% CO_2、不同温度下，宝一煤焦碳转化率与时间的关系，如图 1 所示，其余实验条件下规律类似. 其中，碳转化率 x 以无水无灰基固定碳为基准，即

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0(1 - V_d - A_d)}, \quad (1)$$

式中，x 为固定碳转化率；m_0 为反应开始时焦样质量，mg；m_t 为反应进行 t 时刻时焦样质量，mg；V_d 为反应开始时焦样中挥发分含量；A_d 为反应开始时焦样中灰分含量.

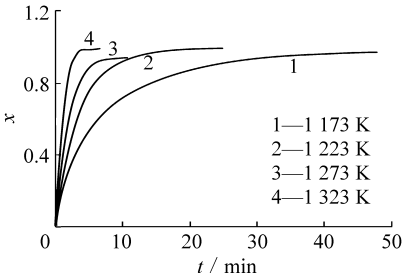

图 1 不同温度下宝一煤焦与（60% 水蒸气 + 40% CO_2）气化碳转化率与时间的关系

Fig. 1 Relationship between carbon conversion and time of Baoyi coal char gasification with 60% steam and 40% CO_2 at different temperature

由图 1 可以看出，随着反应温度升高，在同一反应时间下，宝一煤焦的固定碳转化率呈增加趋势，煤焦的反应速率提高；而且随温度的升高，煤焦达到最大转化率的时间缩短. 其余 2 种煤焦也表现出类似规律，3 种煤焦气化反应速率对温度的依赖，表明在所研究的温度范围内，反应速率是受化学反应控制的，同时随着反应温度的增加，反应速率受温度的影响逐渐减小，表明随着反应温度的增加，反应趋向于扩散控制. 这与张林仙等[4]对无烟煤焦水蒸气气化反应的研究结果一致.

2.2.2 气氛对碳转化率的影响

图 2 为宝一煤焦在 1 273 K 温度下，4 种不同水蒸气与 CO_2 配比下的碳转化率随时间的变化曲线，其余实验条件下规律类似. 由图 2 可见，宝一煤焦在同一温度与不同配比气化剂进行气化反应，反应速率顺序为：纯水蒸气 > 60% 水蒸气 + 40% CO_2 > 30% 水蒸气 + 70% CO_2 > 纯 CO_2. 即煤焦水蒸气气化反应活性高于煤焦 CO_2 气化反应活性，气化剂中水蒸气的含量越高，煤焦的反应性越好.

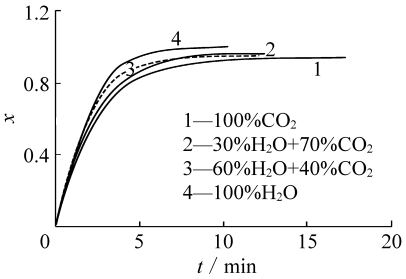

图 2 1 273 K 时宝一煤焦与不同气化剂配比气化碳转化率与时间的关系

Fig. 2 Relationship between carbon conversion and time of Baoyi coal char gasification with different mixture ratio of gasifying agent at 1 273 K

2.2.3 变质程度对碳转化率的影响

将同一实验条件下不同煤焦的实验数据进行处理，在得到的碳转化率随时间的变化图上，可以看出 3 种煤焦碳转化率的明显区别. 1 273 K、60% 水蒸气 + 40% CO_2 作气化剂条件下，3 种煤焦的固定碳转化率随时间的变化关系如图 3 所示，其余实验条件下规律类似.

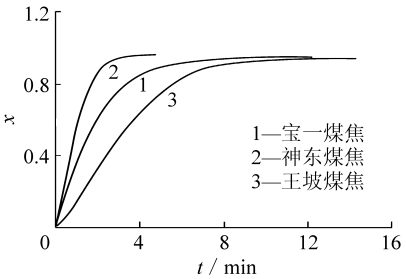

图 3 1 273 K 时 3 种煤焦与 60% 水蒸气 + 40% CO_2 气化碳转化率与时间的关系

Fig. 3 Relationship between carbon conversion and time of three kinds of coal chars gasification with 60% steam and 40% CO_2 at 1 273 K

由图 3 可见，在 1 273 K、60% 水蒸气 + 40% CO_2 作气化剂条件下，反应开始相同的时间，神东煤焦的碳转化率最高，其次为宝一煤焦，最后为王坡煤焦，即 3 种煤焦的反应活性由高到低的顺序为：神东煤焦 > 宝一煤焦 > 王坡煤焦. 这与前人的研究结论——煤焦的反应性一般随煤化程度的提高而降低[5-6]不符，但与 Takarada 等[7]的研究结论一致. 分析原因认为：① 宝一原煤属于褐煤，而神东原煤属于长焰煤，是与褐煤最接近的烟煤煤种；② 有催化作用

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

的碱金属及碱土金属 Ca，Mg，Na 的含量，尤其是 Ca 的含量，神东原煤均高于宝一原煤（表 2），这些碱金属及碱土金属的联合催化作用可能导致了神东煤焦的反应性高于宝一煤焦.

2.3　平均比气化速率

黄瀛华等[8]提出用平均比气化速率来评价煤焦的反应性. 在一定温度和压力下，测定煤焦与气化剂的气化反应速率，由煤焦中碳转化率在 10% ~70% 的平均比气化反应速率来评价反应性. 比气化速率定义为

$$r_x = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t/(1-x), \tag{2}$$

对式（2）分离变量后在 $x=0.1\sim0.7$ 范围内积分可得平均比气化速率为

$$r = \ln 3/\Delta t, \tag{3}$$

式中，r 为平均比气化速率；Δt 为反应时间.

平均比气化速率越大反应性越好，反之，平均比气化速率越小则反应性越差[9]. 将实验数据代入式（2），（3）即可算出平均比气化速率，如图 4 所示.

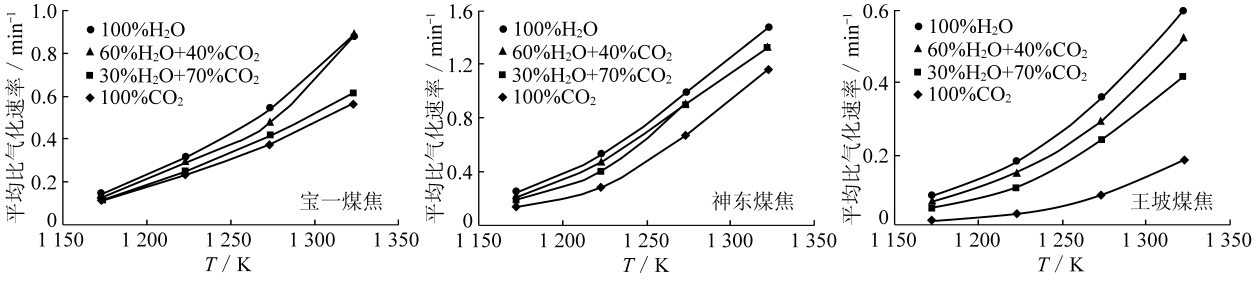

图 4　3 种煤焦平均比气化速率随温度的变化

Fig. 4　Mean specific reaction rate of three kinds of coal chars versus temperature

由图 4 可见，3 种煤焦与 4 种不同配比气化剂进行气化反应时，在同一气化剂配比下，平均比气化速率均随温度的升高而增大. 在同一反应温度下，4 种气化剂配比对应的平均比气化速率的顺序为

$$100\%\,H_2O > 60\%\,H_2O + 40\%\,CO_2 > 30\%\,H_2O + 70\%\,CO_2 > 100CO_2.$$

2.4　煤焦与水蒸气及 CO_2 共气化交互作用的探讨

将实验所得不同气化剂配比对应数据进行处理，将得到的碳转化率与理论计算所得碳转化率作图比较，通过分析 2 组数据的差别，得出规律性，进而判断交互作用的有无. 图 5 为 $60\%\,H_2O + 40\%\,CO_2$ 作气化剂，温度为 1 273 K 时气化碳转化率实验值与计算值随时间的变化. 定义碳转化率理论计算公式为

$$x_j = x_{100\%}(H_2O) \times \text{水蒸气的体积含量} + x_{100\%}(CO_2) \times CO_2 \text{ 的体积含量},$$

式中，x_j 为计算所得碳转化率；$x_{100\%}(H_2O)$ 为反应进行某一时间，纯水蒸气作气化剂对应碳转化率；$x_{100\%}(CO_2)$ 为与纯水蒸气作气化剂反应进行相同时间，纯 CO_2 作气化剂对应碳转化率.

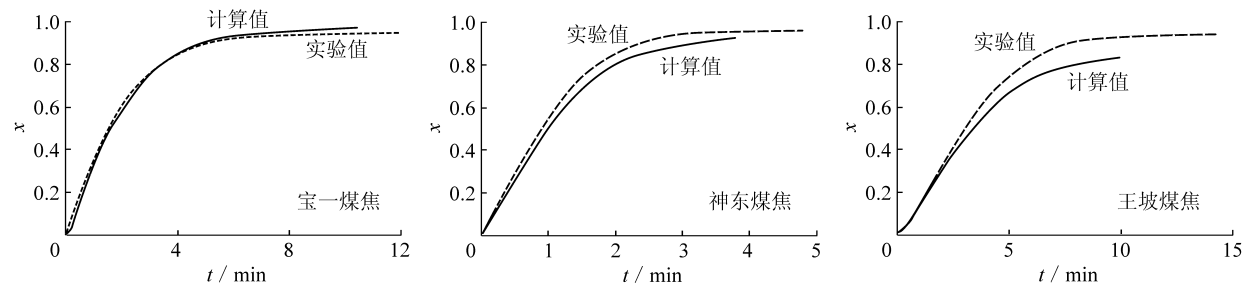

图 5　1 273 K 时 3 种煤焦与 $60\%\,H_2O + 40\%\,CO_2$ 气化碳转化率实验值与计算值的比较

Fig. 5　Comparison of experiment carbon conversion and its calculation value for three kinds of coal chars gasification with 60% steam and 40% CO_2 at 1 273 K

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

由图 5 可以看出，3 种煤焦碳转化率实验值与计算值的不同差别，宝一煤焦碳转化率实验值与计算值基本重合，神东煤焦与王坡煤焦的碳转化率实验值均高于计算值. 由此可以推断在宝一煤焦与水蒸气及 CO_2 共气化过程中基本上未产生交互作用，而神东煤焦及王坡煤焦在与水蒸气及 CO_2 共气化过程中均产生了明显的交互作用，提高了气化反应速率. 分析原因认为，造成以上 3 种煤焦碳转化率实验值与计算值不同差别的原因可能是：① 3 种煤焦是由 3 种不同变质程度的原煤经干馏制得的，煤种不同，决定了 3 种煤焦的硬度不同，研磨后所得颗粒的形状不同；② 3 种煤焦所含的矿物质不同，所起的催化作用不同；③ 3 种煤焦的比表面及孔径分布不同（表 3）.

3 结 论

（1）煤焦与水蒸气及 CO_2 恒温共气化反应温度越高，煤焦的气化反应速率越快，反应完成的时间越短.

（2）煤焦水蒸气气化反应活性高于煤焦 CO_2 气化反应活性. 水蒸气及 CO_2 混合气体中水蒸气的含量越高，煤焦的反应性越好.

（3）3 种煤焦与水蒸气及 CO_2 共气化反应性顺序为：神东煤焦 > 宝一煤焦 > 王坡煤焦.

（4）同一气化剂配比条件下，3 种煤焦的平均比气化速率随温度的升高而增大，同一气化温度条件下，3 种煤焦的平均比气化速率随气化剂中水蒸气含量的增加而增大.

（5）在与水蒸气及 CO_2 混合气体共气化过程中，宝一煤焦交互作用不明显，神东煤焦与王坡煤焦均产生了明显的交互作用，提高了气化反应速率.

参考文献：

[1] 王 鹏，文 芳，步学朋，等. 煤焦与 CO_2 及水蒸气气化反应的研究 [J]. 煤气与热力，2005，25（3）：1 - 6.
Wang Peng，Wen Fang，Bu Xuepeng，et al. Study on gasification reaction of coal char with CO_2 and water vapour [J]. Gas & Heat，2005，25（3）：1 - 6.

[2] 杨小风，周 静，龚 欣，等. 煤焦水蒸气气化特性及动力学研究 [J]. 煤炭转化，2003，26（4）：46 - 50.
Yang Xiaofeng，Zhou Jing，Gong Xin，et al. Kinetic and characteristic study of char - H_2O gasification by isothermal thermogravimetry [J]. Coal Conversion，2003，26（4）：46 - 50.

[3] Ahm D H，Gibbs B M，Ko K H，et al. Gasification kinetics of an Indonesian sub-bituminous coal-char with CO_2 at elevated pressure [J]. Fuel，2001，80：1 651 - 1 658.

[4] 张林仙，黄戒介，房倚天，等. 中国典型无烟煤焦水蒸气气化活性及动力学研究 [J]. 燃料科学与技术，2005，11（3）：202 - 207.
Zhang Linxian，Huang Jiejie，Fang Yitian，et al. Reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars gasification with steam [J]. Journal of Combustion Science and Technology，2005，11（3）：202 - 207.

[5] Radovic L R，Walker P L，Jenkins R G. Importance of carbon active sites in the gasifica-tion of coal chars [J]. Fuel，1983，62（7）：849 - 856.

[6] Van Heek，Karl Heinrich，Muhlen，et al. Progress in the kinetics of coal and char gasification [J]. Chem. Eng. Techno1.，1987，10（6）：411 - 419.

[7] Takarada T，Yasukatsu Tamai，Akira Tomita，et al. CO_2 - reactivity of coal chars [J]. Fuel，1985：64：1 438 - 1 442.

[8] 黄瀛华，范丽萍，曹建勤，等. 煤及煤焦微观结构特征与气化反应性 [J]. 燃料化学学报，1992，20（3）：71 - 77.
Huang Yinghua，Fan Liping，Cao Jianqin，et al. The relationship between gasification reactivity and niicrostructure characteristics of coal/coal char [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology，1992，20（3）：71 - 77.

[9] 文 芳. 热重法研究煤焦 H_2O 气化反应动力学 [J]. 煤炭学报，2004，29（3）：350 - 353.
Wen Fang. Study on reaction kinetic of steam-coal chars gasification with TGA [J]. Journal of China Coal Society，2004，29（3）：350 - 353.