

褐煤水煤浆提浓制备工艺研究

杨明顺, 康善娇, 刘 鑫, 刘卫兵, 齐永丽, 姜 鹏, 梅长松, 李春启

(大唐国际化工技术研究院有限公司, 北京 100070)

摘 要:针对采用内蒙古某矿褐煤制浆存在浓度低($<49.0\%$),无法满足水煤浆气化炉正常开车需求的现状,通过对制浆温度、添加剂及粒度级配的优化研究,确立了褐煤提浓制浆工艺条件,并应用 Aspen Plus 软件模拟提浓前后水煤浆气化指标。研究表明:采用优化的粒度级配方案,选用质量分数 0.5% 改性萘系添加剂复配 0.4% 降黏助剂,在 50 ℃ 下制浆,褐煤水煤浆最高浓度可达 54.1%,相比优化前制浆浓度提高 5.6%;提浓后水煤浆的合成气产量、冷煤气效率模拟指标分别为 78.07% 和 70.25%,显著优于现场煤浆相应指标。

关键词:褐煤;水煤浆;添加剂;气化

中图分类号:TQ536;TD849

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2014)07-0116-04

Research on Concentrated Preparation Technics of Coal - Water Slurry from Lignite

YANG Ming-shun, KANG Shan-jiao, LIU Xin, LIU Wei-bing, QI Yong-li, JIANG Peng, MEI Chang-song, LI Chun-qi

(Datang International Chemical Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: Aiming at the status of low concentration (less than 49.0%) of coal - water slurry from Inner Mongolia lignite which made it difficult for the gasifier to run normally. In this paper, primary process parameters of concentrated lignite preparation were obtained on the bases of investigations into the influences of temperature, species and amounts of additives and coal size - distribution on concentration of lignite. Besides Aspen Plus was applied to simulate the gasification of lignite with various concentrations. The results showed that in the presence of compound additive of 0.5% mixed with 0.4% viscosity additive, a lignite with concentration of 54.1%, which increased by 5.6% at 50 ℃ compared with existing lignite with optimized coal size - distribution. Moreover, the data from gasification simulation demonstrated that the syngas production and cold gas efficiency of the concentrated lignite were 78.07% and 70.25% respectively, which were remarkably superior to that of existing lignite.

Key words: lignite; coal - water slurry; additive; gasification

0 引 言

我国褐煤资源赋存丰富,探明储量约 1 300 亿 t,约占国内煤炭探明储量的 13%^[1-2],其价格也相对低廉。在国际油价高位振荡、国内油气资源缺口加大等多重背景下,褐煤逐渐成为能源及化工行业的油气替代原料之一。煤气化技术是实现煤向能源及化学品转化的先导与核心环节。水煤浆气化技术因煤种适应性强、技术成熟、国产化程度高等优势得以广泛应用。由于褐煤直接成浆浓度低,限制了其

在水煤浆气化领域的应用^[3-4]。因此,褐煤水煤浆(Coal - Water Slurry From Lignite, CWSL)提浓制备技术是褐煤高效转化领域研究的难点与热点。制备高浓度褐煤水煤浆技术可归为 2 类。①物理方法,如配煤(焦)、分级研磨、粒度级配、添加剂匹配开发及制浆工况参数优化等,该方法易于现场耦合,缺点是浓度增幅仅 1%~4%;②化学方法(分为蒸发脱水和非蒸发脱水提质方法),如热力干燥、热压成型、水热改性处理等,可使煤浆浓度提高 4%~10%,缺点在于投资大,部分工艺条件苛刻,规模放大时存在一定风

收稿日期:2014-01-05;责任编辑:赵 瑞 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2014.07.029

作者简介:杨明顺(1986-),男,安徽六安人,工程师,硕士。Tel:13522150057, E-mail: yangminshun@dtetri.com.cn

引用格式:杨明顺,康善娇,刘 鑫,等.褐煤水煤浆提浓制备工艺研究[J].煤炭科学技术,2014,42(7):116-119.

YANG Ming-shun, KANG Shan-jiao, LIU Xin, et al. Research on Concentrated Preparation Technics of Coal - Water Slurry from Lignite[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(7): 116 - 119.

险^[1-4]。某水煤浆气化项目利用褐煤为原料,制浆浓度低于 49.0%。自试运行以来,气化炉运行紊乱,频繁停车;合成气产率和冷煤气效率等指标不理想。究其原因,主要是因为气化煤浆浓度过低。目前,该项目通过褐煤混配半焦的方式使煤浆浓度达到 53.0%,虽满足短周期开车需求,但原料成本陡升,不稳定因素依然存在。因此,亟需提高褐煤水煤浆浓度以解决现场难题。基于此,笔者通过制浆温度优化、添加剂筛选及粒度级配相结合的方法提高褐煤水煤浆浓度,既弥补了单个物理方法的局限性,又避免化学方法的高额投资和长建设周期。同时,利用 Aspen Plus 软件对提浓前后水煤浆进行气化模拟研究,以进一步验证该方案的可行性。

1 试 验

1.1 试验样品

试验煤样为从内蒙古某煤场随机选择的褐煤,经实验室干燥、破碎、研磨、筛分等预处理后密封保存。利用 5E-AC8018 量热仪、5E-CHN2000 元素分析仪等进行煤质分析,并采用 LS-C1、OMEC 激光粒度仪进行粒度分析。选用 4 组水煤浆添加剂,编号分别为木质素磺酸盐系(HF)、萘系(SM)、改性萘系(ND)、磺化腐植酸盐系(KD),降助剂选用聚磷酸盐系(BM),各药剂的添加量基准均为干煤。

1.2 水煤浆的制备及表征

试验采用干法制浆,每次取 70 g 煤样于玻璃烧杯中,按适当比例加入水煤浆添加剂及去离子水,混合后将烧杯置于恒温 DZKW-4 浴槽内,利用 Z516 搅拌器以一定转速剪切成浆。水煤浆浓度、表观黏度及稳定性测定依次参照 GB/T 18856.2—2008、GB/T 18856.4—2008、GB/T 18856.5—2008。流变

性测试采用 NXS-4C 旋转黏度计,流动性采用目测法测定,分为连续流动 A、间断流动 B、不流动 C。

1.3 水煤浆气化过程模拟

基于 Gibbs 自由能最小化原理建立的水煤浆气化炉模型如图 1 所示,其中热裂解单元和气化单元分别采用 Aspen plus 的 RYield 反应模块和 RGibbs 反应模块,该模型方法在水煤浆气化模拟领域的普适性已经相关文献验证^[5-7]。模拟对象为 3 组不同浓度的水煤浆,分别记作现场褐煤制浆、现场配煤制浆及实验室优化提浓制浆。根据现场气化炉运行工况条件,设定气化模拟压力 4.0 MPa,温度 1 350 ℃,O₂初始流量 6.02 kg/s,碳转化率及热损失分别为 95.0% 和 1.0%。

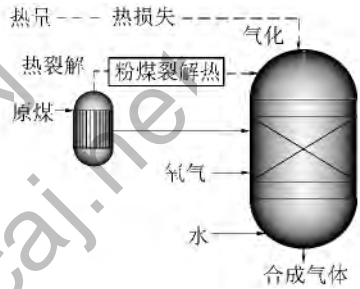


图 1 水煤浆气化炉模型示意

2 结果与讨论

2.1 煤样分析

由表 1 可知,褐煤内水及氧含量高,哈氏可磨性指数值低。根据张荣曾^[8]建立的煤成浆性模型计算褐煤的成浆指标为 17.9,属很难成浆级别。这主要是因为褐煤属低变质程度煤,芳香核缩合程度低,富含毛细孔结构及较多的一OH、—COOH 等亲水性官能团,易吸水并明显膨胀,导致煤颗粒间自由水减少,不易分散成浆^[9-11]。

表 1 褐煤煤质分析指标

工业分析/%				元素分析/%					分析基低位发热量/	哈氏可
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	$w(C)_{daf}$	$w(H)_{daf}$	$w(N)_{daf}$	$w(S)_{t,d}$	$w(O)_{daf}$	(MJ·kg ⁻¹)	磨性指数
11.93	15.85	44.70	55.30	73.54	4.67	1.01	0.30	20.43	20.40	58

制浆用煤样粒度分布如图 2 所示,最大粒径不超过 300 μm,平均粒径为 40 μm,粒径小于 75 μm 的煤样约占总试样的 85%。

2.2 制浆温度的优化

选用较具代表性的 ND 添加剂,控制其用量为 0.6%,考察制浆温度对褐煤成浆性能的影响,试验结果见表 2。

表 2 制浆温度对褐煤成浆性能的影响

制浆温 度/℃	浓度/ %	流动 性	稳定 性/d	制浆温 度/℃	浓度/ %	流动 性	稳定 性/d
30	48.7	C	>2	50	52.1	A ⁻	>2
40	50.7	C	>2	60	52.3	A	>2

注:稳定性表示煤浆稳定(不分层、析水)的时间。

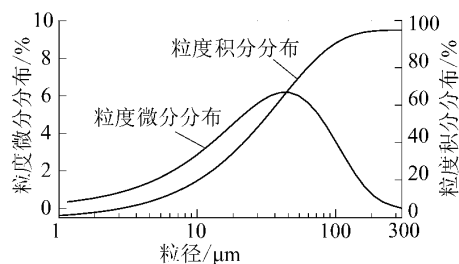


图2 煤样粒度分布

由表 2 可见,随着制浆温度的上升,水煤浆浓度增大,流动性明显改善。由于温度升高可促使浆体表观黏度下降^[12],因而相同表观黏度下浆体浓度增加、流动性趋好。但温度超过 50℃ 后,浓度增幅不再明显,故设定制浆温度为 50℃,通过控制气化系统循环热水等制浆水源的加入量即可实现。

2.3 添加剂的选择分析

1) 添加剂种类筛选。设定制浆温度为 50℃,考察 HF、KD、SM、ND 添加剂在用量 0.6% 时对褐煤水煤浆性能的影响,试验结果见表 3。

表3 4 组添加剂用量 0.6% 时对褐煤水煤浆性能影响

添加剂	浓度/%	表观黏度/(mPa·s)	流动性	稳定性/d
HF*	48.5	389.4	B	>2
HF	49.0	503.2	C	>2
KD	50.5	626.8	B	>2
SM	51.4	1 002.8	B	>2
ND	52.1	1 174.2	A ⁻	>2

注:* 为现场取样, HF 质量分数 0.7%。

由表 3 可知,各添加剂单独作用下褐煤成浆性能差异较大,这主要归因于煤样颗粒与各添加剂间不同的作用机制^[13]。添加剂成浆浓度由高到低依次为 ND、SM、KD、HF。故选定 ND 添加剂,开展其同 HF 添加剂(项目在用)性能的对比研究。

2) 添加剂用量优化。使用单一添加剂对褐煤成浆浓度增幅有限,而浓度的小幅增加同时导致浆体表观黏度急剧上升,见表 3。因此,需向添加剂中复配具有降黏作用的 BM 助剂。表 4 是复配 0.5% 的 BM 助剂时,ND、HF 添加剂对褐煤成浆性能的影响试验结果。由表 4 可见,在 BM 助剂协同作用下,随着添加剂用量上升,成浆浓度也随之上升,流动性也明显改善;同等用量下,ND 明显优于 HF 的性能;2 组添加剂超过一定添加量时,制浆浓度变化微弱甚至降低,说明二者均存在最优用量。综合考虑,ND、HF 适宜添加量依次选定为 0.5%、0.6%。图 3 为 ND、HF 添加剂作用下褐煤水煤浆流变性曲线,

可见各水煤浆样品均属宾汉塑性体,具备剪切变稀特征。

表4 复配添加剂用量对褐煤成浆性能的影响试验结果

添加剂 用量/%	浓度/%		表观黏度/(mPa·s)		流动性	
	ND	HF	ND	HF	ND	HF
0	50.3	50.3	653.2	653.2	B	B
0.3	51.2	—	756.8	—	A ⁻	—
0.4	51.8	51.0	835.7	775.3	A ⁻	C
0.5	52.9	51.8	858.0	768.5	A	B
0.6	53.1	51.9	944.5	680.7	A	B
0.7	53.6	51.5	978.7	888.2	A ⁻	B

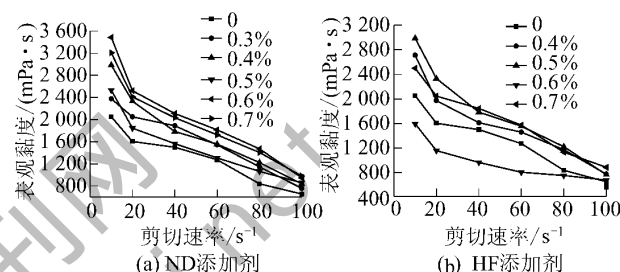


图3 不同添加剂比例对褐煤水煤浆流变性曲线的影响

3) 助剂用量优化。综合上述试验结果,控制 ND 及 HF 的添加量分别为 0.5%、0.6%,考察助剂 BM 用量对褐煤成浆性能的影响,试验结果见表 5。

表5 BM 助剂用量对褐煤成浆性能的影响试验结果

w(BM)/%	浓度/%		表观黏度/(mPa·s)		流动性	
	ND	HF	ND	HF	ND	HF
0	52.0	49.0	1 028.4	503.2	A ⁻	C
0.2	51.7	50.6	708.8	353.8	A ⁺	C
0.3	51.9	51.3	723.8	1 062.8	A ⁺	C
0.4	52.7	51.6	824.0	889.7	A ⁺	C
0.5*	52.9	51.9	858.0	680.7	A	B

注:* 为 BM 经济用量上限。

结合表 5 及图 4 分析可知, HF 添加剂、ND 添加剂适宜的 BM 用量依次为 0.4% 和 0.5%。

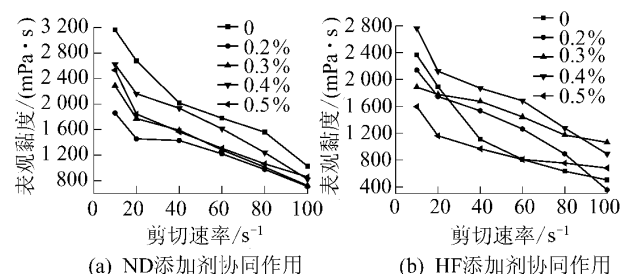


图4 助剂 BM 用量对褐煤水煤浆流变性曲线影响

综上所述,ND 添加剂与褐煤存在较好的匹配

性,明显优于 HF 添加剂的性能。因此,确定添加剂优化方案,即 ND 添加剂 0.5% 复配 BM 助剂 0.4% (干煤),并以其为研究对象开展后续优化试验。

2.4 级配方案的优化

以提高颗粒堆积效率的级配技术是水煤浆制备的一项关键技术^[14-16]。采用前述优化方案,褐煤水煤浆最高浓度仅为 52.7%。故需在此基础上,利用级配技术进一步提高褐煤水煤浆浓度,试验结果见表 6。

表 6 粒度级配对褐煤水煤浆性能的影响试验结果

级配 方案	粒度分布/ μm				浓度/ %	表观黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	流动性	稳定性/ d
	<75	<45	<30	<15				
I	62.2	45.1	33.0	19.1	53.2	1569.3	B	>2
II	85.3	68.6	50.2	29.7	54.2	1371.5	A	>2
III	70.8	56.7	46.7	35.2	54.1	1029.0	A ⁺	>2
IV	70.1	52.9	40.8	23.3	53.7	1125.3	A	>2

由表 6 可知,采用级配方案 III 所制水煤浆综合指标最优,水煤浆浓度比现场煤浆浓度提高 5.6%,表观黏度 $1\,029.0\text{ mPa} \cdot \text{s} < 1\,200.0\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (气化用浆指标),流动性及稳定性指标也符合要求。这是因为方案 III 中粒度趋向于双峰分布,具有更高的堆积效率^[8],故确定方案 III 为最优级配方案。

2.5 气化模拟分析

表 7 是项目气化炉实际运行参数与气化模拟结果,由表 7 可知二者变化规律一致,总体指标也较为吻合,说明该气化模型与气化炉具有较高的匹配度。由模拟参数不难发现,随着水煤浆浓度增大,合成气产率和冷煤气效率呈上升趋势,这与相关学者研究结论一致^[7,17]。因此,采用优化的制浆方案,提高入炉煤浆浓度,可显著增强气化效率。

表 7 项目气化炉实际运行与气化模拟结果

气化 指标	煤浆浓 度/%	$\varphi(\text{H}_2)$ / %	$\varphi(\text{CO})$ / %	$\varphi(\text{CO}_2)$ / %	合成气 产率/%	冷煤气 效率/%
实际	49.0	33.10	36.60	27.30	69.70	64.00
	53.0	35.20	37.90	25.90	73.10	71.00
模拟	49.0 ^①	33.03	40.61	25.75	73.64	65.56
	53.0 ^②	33.63	43.54	22.23	77.17	69.32
	54.1 ^③	33.76	44.31	21.34	78.07	70.25

注:上标①—③分别代表 DM 原煤制浆、DM 配煤制浆、试验提浓制浆。

3 结 语

褐煤适宜的制浆温度为 50℃,粒度级配优选方

案 III。褐煤制浆添加剂优化方案为 ND 添加剂 0.5% 复配 BM 助剂 0.4% (干煤)。优化制浆浓度达 54.1%,比现场制浆浓度提高 5.6%,浆体具有剪切变稀特性,稳定性大于 2 d。建立的气化模型与气化炉具有较好的匹配度,提浓后水煤浆气化模拟的合成气产率、冷煤气效率指标分别为 78.07%、70.25%,优于现场煤浆相应指标。笔者采用物理手段使褐煤成浆浓度提高 5.6%,但相比于水热提质或热力改性等化学方法,还有进一步提浓空间,笔者将在后续论文中予以阐述。

参考文献:

- [1] 白向飞. 中国褐煤及低阶烟煤利用与提质技术开发[J]. 煤质技术, 2010(6): 9-11.
- [2] 傅雪海, 路 露, 葛燕燕, 等. 我国褐煤资源及其物性特征[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 104-107.
- [3] 初 荣, 李华民. 褐煤的加工与利用技术[J]. 煤炭工程, 2005(2): 47-49.
- [4] 周德悟, 崔玉玲, 张 勤, 等. 褐煤成浆性能的评价[J]. 煤气与热力, 1991, 11(1): 4-8.
- [5] 汪 洋, 代正华, 于广锁, 等. 运用 Gibbs 自由能最小化方法模拟气流床煤气化炉[J]. 煤炭转化, 2004, 27(4): 27-33.
- [6] 陈 倩, 李士雨, 李金来, 等. 水煤浆气化过程的计算机模拟[J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(12): 1425-1428.
- [7] 肖 祥, 周 臻, 黄歆雅. 基于 Aspen Plus 的水煤浆气化模拟[J]. 广东化工, 2012, 39(18): 22-24.
- [8] 张荣曾. 水煤浆制备技术[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [9] 吴国光, 王祖谟. 低阶煤的热重-傅里叶变换红外光谱的研究[J]. 中国矿业大学学报, 1998, 27(2): 181-184.
- [10] 尉迟唯, 李保庆, 李 文, 等. 煤质因素对水煤浆性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2): 146-154.
- [11] 朱书全. 煤的性质对其成浆性影响的研究综述[J]. 煤炭加工与综合利用, 1996(2): 5-8.
- [12] 王传成, 刘建忠, 虞育杰, 等. 内蒙古褐煤的成浆特性[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(S0): 85-90.
- [13] 邹立壮, 朱书全, 王晓玲, 等. 不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究(VI): 分散剂对水煤浆静态稳定性的影响[J]. 煤炭转化, 2005, 28(2): 42-47.
- [14] 张荣曾, 刘炯天, 徐志强, 等. 连续粒度分布的充填效率[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(6): 552-556.
- [15] 高志芳, 朱书全, 黄 波, 等. 粒度分布对提质褐煤水煤浆性能影响的研究[J]. 选煤技术, 2009(1): 1-5.
- [16] ZHANG Rong-zeng, LIU Jiong-tian, XU Zhi-qiang, et al. Reasonable Ball Size of Ball Mill for Preparing Coal Water Fuel and Forecasting Productive Capacity[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 12(2): 115-119.
- [17] 于遵宏, 沈才大, 王辅臣, 等. 水煤浆气化炉的数学模拟[J]. 燃料化学学报, 1993, 21(2): 191-198.