

型煤移动床富氧连续气化系统的热力学分析

崔国星¹, 王文生², 张启卫¹

(1. 三明学院化学与生物工程系, 福建 三明 365004; 2. 三明化工有限公司, 福建 三明 365001)

摘要:介绍了煤气化工艺优劣的评价方法, 指出以焓效率代替热效率和气化效率评价型煤移动床富氧连续气化更全面、准确。以型煤移动床富氧连续气化, 代替间歇移动床煤气化, 达到节能减排目的。采用焓热力学分析方法, 对气化系统进行了焓量衡算, 分析了型煤移动床富氧连续气化的焓效率和焓损失状况, 探讨了提高气化系统焓利用率措施。结果表明: 气化炉是焓损失最大的设备, 占总焓损失的79.3%; 夹套锅炉焓效率最低, 仅为29.8%; 而洗涤冷却塔是热损失最大的设备, 带走大量低位能热, 占系统总输入热的12%。气化焓效率为67.8%, 高于水煤浆气流床气化焓效率。型煤移动床富氧连续气化技术效果较好, 具有良好发展前景。

关键词:煤气化; 型煤; 移动床; 焓; 富氧

中图分类号: TQ546.2 **文献标识码:** A

0 引言

我国煤炭资源丰富, 绝大部分中、小氮肥、甲醇等化工企业用合成气、工业及民用燃气都是以煤为原料, 采用固定层间歇式气化技术。该方法气化效率低, 存在吹风气污染, 而且要使用优质无烟块煤或块焦, 工艺技术落后, 国家限制其发展。在当前我国抓节能减排的情况下, 开发先进适用的清洁的煤气化技术, 提高煤炭利用率, 实现国家节能减排的目标, 有着十分重要的现实意义。

煤气化技术主要有气流床、流化床和移动床三种工艺。固定层气化属于常压移动床煤气化工艺, 以无烟块煤或焦炭为气化原料, 以空气和水蒸气为气化剂, 生产水煤气或半水煤气^[1]。采用移动床富氧连续气化工艺后, 由于没有吹风碳燃烧的损失、气体带出物减少和灰渣含碳量降低等, 使碳的利用率得到提高。取消了间歇式气化的吹风阶段, 减少了吹风气中硫和粉尘对环境的污染, 实现了节能减排的目标, 经济、环保效益显著。

采用低价值粉煤成型制作型煤, 代替优质块煤进行富氧连续气化, 使气化原料煤的来源变得更为广泛, 实现资源的综合利用。

对移动床煤气化工艺系统进行热力学分析研究, 主要采用热效率法和气化效率法, 以焓分析方法对移动床煤气化工艺系统进行深入研究未见报道。

1 煤气化工艺优劣的评价方法

一般采用热效率和气化效率这两个指标评价煤气化工艺的优劣。热效率是传统的煤气化效果分析方法, 基于热力学第一定律的能量平衡。煤气化热效率是指产品煤气及回收利用的余热之和占原料煤与气化剂(空气和水蒸气)中所含热量之和的百分数, 即: $\eta_{\text{热}} = [(Q_{\text{煤气}} + Q_{\text{回收}}) / (Q_{\text{原煤}} + Q_{\text{气化剂}})] \times 100\%$ 。热效率仅从能的热量有效利用角度考察煤气化过程的优劣, 忽视了热量能质的差异, 不能很好地衡量煤气化的效果。

煤气化效率亦称冷煤气效率, 是指产品煤气中所含的燃烧热值占原料煤中所含的燃烧热值的百分数, 一般多以煤气和煤的低位热值计, 即: $\eta_{\text{气}} = (Q_{\text{煤气}} / Q_{\text{原煤}}) \times 100\%$ 。气化效率着重从气化的角度, 从原料煤中有机质化学能的有效利用程度考察煤气化过程的优劣, 比热效率更能反映煤气化的效果^[2]。

焓, 即有效能, 是能质的度量, 各种能的有用性, 可以用焓来衡量^[3-4]。采用焓效率分析方法, 以煤气化过程焓效率来评价气化的效果, 考虑了进出系统的各种能, 更全面、准确。焓分析方法将成为未来节能分析的主要方法。

对于整个气化过程, 按稳定流动过程考虑, 焓平衡方程^[5-6]: $\sum E_{X, \text{in}} = \sum E_{X, \text{out}} + \sum E_{X, \text{loss}}$, 可得: 气化焓效率 $\eta_{\text{Ex}} = \sum E_{X, \text{out}} / \sum E_{X, \text{in}}$ 。物流的

烟是物理烟和化学烟之和. 物流的物理烟, 采用物流在实际状态和基准状态下的焓与熵, 按 $E_{x,phy} = (II - II_0) - T_0(S - S_0)$ 计算. 化学烟 $E_{x,chem}$ 为物系处于环境温度与压力下, 与环境之间进行物质交换(化学反应或浓度变化等), 达到平衡时, 过程所能做的最大功, 可采用龟山吉田模型的方法计算. 烟效率分析法从能质的角度出发, 不仅可以明确煤气化过程的能量变化情况, 还能分析找出系统中烟损失的分布以及各部位烟损失数值的大小^[7].

2 型煤移动床富氧连续气化技术

型煤移动床富氧连续气化工艺流程如图 1.

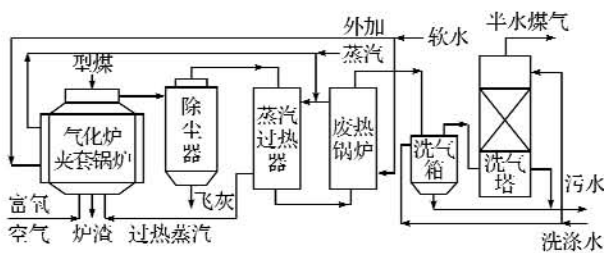


图 1 型煤移动床富氧连续气化工艺流程图

Fig. 1 Briquette gasification system process flowsheet

用粉煤成型制作的型煤, 为 $\Phi 50 \times 46 \times 30$ 的扁平椭球, 从气化炉(煤气发生炉)顶部贮仓按程序控制, 以 3~5 min 的小间隔循环, 由自动加料机加入气化炉内, 可视为连续进料. 以富氧空气和水蒸气为气化剂, 经混合后连续从气化炉底进入炉内. 气化剂和型煤在炉内逆流接触, 型煤自上而下缓慢移动, 完成预热、干馏、气化还原、氧化燃烧和灰渣冷却等过程. 灰渣从气化炉底部两侧灰渣斗不停炉排出. 煤气从气化炉顶排出后, 经除尘、热回收和冷却洗涤, 成为合格的半水煤气.

当氧和碳的燃烧放热反应, 与赤热碳和水蒸气气化反应及 CO_2 的还原吸热反应达到热平衡时, 气化过程便得以连续运行. 通过控制富氧空气中氧的浓度, 调整半水煤气中 $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{N}_2$ 比, 以满足不同的下游煤气用户要求.

连续气化法炉温比较稳定, 平均气化温度比间歇式气化炉提高 10°C , 水蒸气分解率相应提高. 高温煤气全部进入废热锅炉, 余热回收效果好. 蒸汽耗量下降, 可实现制气工序蒸汽自给. 煤气化炉制气能力比间歇式气化提高 50% 以上.

型煤和富氧连续气化两者组合, 构成技术集成创新, 实现优势互补, 克服不足. 型煤富氧连续气化工艺与中小氮肥、甲醇装置后工序很好衔接, 是原料粉煤化及间歇式煤气化技术升级换代的共性关键技术, 是我国合成氨、甲醇工业依托现有设备改造切实可行的先进、适用技术^[8].

3 气化系统的热力学分析

对图 1 所示的气化系统, 通过烟分析法对系统进行全面和深入的分析, 考察系统各能耗单元用能状况, 发现进一步节能的潜力所在.

3.1 物质的基准烟计算

采用定环境模型计算烟值, 选用 25°C 、 101.325 kPa 为基准条件. 此时, 各类物质的物理烟为 0. 在计算化学烟时, 除了物理条件外, 还必须选定基准物质, 以自然界广泛存在而且化学稳定性的物质作为基准物质.

对气化系统的热力学分析, 基于半水煤气中有效 $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 气, 即以产出 $44.64\text{ kmol}(\text{CO} + \text{H}_2)$ 合成气(1 000 标准 m^3)为物料计算基准.

3.2 型煤的烟值计算

型煤煤质分析如表 1.

表 1 型煤工业分析

Table 1 Proximate analysis of briquette

水份 $M/\%$	固定碳 $\text{FC}_{\text{ad}}/\%$	挥发份 $V_{\text{ad}}/\%$	灰份 $A_{\text{ad}}/\%$	$\Sigma/\%$
1.4	70.4	4.0	24.2	100.0

注: 数值为质量分数.

型煤的化学烟值采用朱明善给出的公式^[2]计算或由龟山吉田模型的方法^[9]计算. 型煤烟值为 $25.405\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 型煤. 型煤的低位热值为 $25.182\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 型煤.

3.3 型煤移动床富氧连续气化结果

以粉煤制作成的型煤, 组成如表 1, 在 $\Phi 3\text{ m}$ 煤气化炉内, 进行工业规模的型煤和富氧连续气化实验, 气化工况参数如表 2 所示.

表 2 型煤移动床富氧连续气化参数

Table 2 Briquette gasification process parameter

项目	参数	项目	参数
型煤质量/kg	650.6	半水煤气物质的量/kmol	69.75
水蒸气消耗量/kg	735	$(\text{CO} + \text{H}_2)$ 物质的量/kmol	44.64
分解率/%	64	半水煤气组成	
废热锅炉蒸汽质量/kg	380.5	CO 质量分数/%	28
夹套锅炉蒸汽质量/kg	147.2	H_2 质量分数/%	36
外加蒸汽质量/kg	207.4	CO_2 质量分数/%	19
富氧空气物质的量/kmol	24.48	N_2 质量分数/%	15.7
O_2 摩尔分数/%	55.1	CH_4 质量分数/%	1.0
外加质量分数 98% O_2 物质的量/kmol	10.84	H_2S 质量分数/%	0.001
空气物质的量/kmol	13.64	O_2 质量分数/%	0.3
气化压力/MPa	0.12	炉渣含碳质量分数/%	10
气化温度/ $^\circ\text{C}$	1 160	炉渣含碳质量/kg	174.9
煤气出炉温度/ $^\circ\text{C}$	560	飞灰含碳质量分数/%	65
煤气出炉温度/ $^\circ\text{C}$	140	飞灰含碳质量/kg	23
气化强度/ $(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	53.7	碳转化率/%	93.1

以上气化参数为在 72 h 的稳定工况内, 每 8 h

采集一次数据,共9组数据平均整理而得。

4 结果及分析

对表2工况的气化结果进行热力学分析,能量衡算和烟量衡算如表3~表6所示。并建立图1所示的气化系统模型,借助基于序贯模块法的稳态模拟,对型煤移动床富氧连续气化工艺进行了模拟计算配合分析讨论。从能量的优化利用出发,对烟分析结果进行讨论,进而指出气化系统节能降耗的途径和方向。

表3 气化系统进出物流能量

Table 3 Input and output enthalpy of gasification system

输入焓/GJ		输出焓/GJ	
型煤	16.383 5	半水煤气	13.278
外加蒸汽	0.158 9	炉渣显热	0.055
富氧空气	0.044 5	飞灰显热	0.014 4
软水	0.027 3	渣、灰未燃碳	1.097 4
洗涤冷却水	0.492 8	洗涤冷却回水	2.564 6
		散热损失	0.097 4
\sum	17.107	\sum	17.107

表4 气化系统烟量计算

Table 4 Exergy balance table for the gasification system

输入焓/GJ		输出焓/GJ	
型煤	16.53	半水煤气	11.283 6
外加蒸汽	0.057 17	炉渣显热	0.018 62
富氧空气	0.038 15	飞灰显热	0.004 86
软水	0.000 253	渣、灰未燃碳	1.140 4
洗涤冷却水	0.004 9	洗涤冷却回水	0.115 4
\sum	16.630 4	\sum	12.5626

表5 主要设备烟效率

Table 1 Exergy efficiency of key apparatus

设备名称	入烟/GJ	出烟/GJ	烟效率/%
煤气化炉	16.770 5	12.529 7	74.71
夹套锅炉	0.290 4	0.086 5	29.8
除尘器	12.637	12.124 5	95.94
蒸汽过热器	0.138 6	0.087 38	63.0
废热锅炉	0.175 2	0.288 5	60.7
洗气塔	0.119 1	0.110 4	92.7

表6 气化系统烟损失分布

Table 6 Exergy loss distribution in gasification system

	烟/GJ	损失率/%	总比/%
输入	16.630 4		100
煤气化炉	4.240 8	79.3	25.5
夹套锅炉	0.203 9	3.8	1.23
除尘器	0.512 5	9.6	3.08
蒸汽过热器	0.051 25	0.96	0.31
废热锅炉	0.186 7	3.5	1.12
洗气塔	0.008 7	0.16	0.052
甲烷含烟	0.142 9	2.67	0.86
\sum 烟损失	5.346 8	100	32.15
输出 半水煤气	11.283 6		67.85
输出 烟损失	16.630 4		100

4.1 气化系统进出物流能量平衡

从表3可得,型煤移动床富氧连续气化的气

化效率:13.278/16.383 5=81.0%。因甲烷的热值是无效的,如只计半水煤气中有效(CO+H₂),不计甲烷的热值,气化效率:77.2%。从气化效率看,型煤移动床富氧连续气化效果较好,虽低于Shell干煤粉气流床气化82%的气化效率,但远高于移动床间歇气化63%的气化效率^[1],也高于激冷型水煤浆气流床气化70%的气化效率^[2]。洗气塔子是流程中热量损失最大的单元,其热量损耗为2.564 6-0.492 8=2.071 8(GJ),占系统总输入热的12%,主要为洗涤冷却水移走的低位能煤气显热和未反应水蒸气潜热。

4.2 气化系统进出物流烟计算

表4中半水煤气烟值只计(CO+H₂)有效气,不计甲烷的烟值。从表4可知,气化烟效率为11.2836/16.6304=67.8%,高于激冷型水煤浆气流床气化61.9%的烟效率^[2]。

4.3 主要设备烟效率

烟损失的大小,表明实际过程的热力学完善程度。烟损失越大,表示该过程不可逆程度大。主要设备的烟效率 η_{ex} 列于表5。

从表5可知,夹套锅炉吸收高位能热,产出低位能蒸汽,烟效率很低。废热锅炉和蒸汽过热器由于传热温差大,所以烟效率低。煤气化炉存在渣、灰未燃碳高,水蒸气分解率低等烟效率不高。

4.4 气化系统烟损失分布

从表6可知,在煤气化流程中,煤气化炉子系统的烟损失最大,占损失总量的79.3%。由于飞灰是从炉顶随煤气流带出,损失根源在煤气化炉,若加上除尘器的飞灰未燃碳烟损失9.6%,则占损失总量的88.9%。所以改善煤气化炉气化条件,是提高气化烟效率的关键。甲烷含烟占烟损失总量的2.67%。因此,应提高气化温度,降低半水煤气中甲烷含量。在洗气塔子系统,冷却水带走大量低位热能,虽然量大,但其烟不高,回收价值低。

4.5 提高气化系统烟利用率的措施

4.5.1 优化氧汽摩尔比控制 氧和碳的燃烧放热反应,与赤热碳和水蒸气气化反应及CO₂的还原反应吸热之间热平衡决定氧汽摩尔比 $n(O_2)/n(H_2O)$ 。氧汽摩尔比高,燃烧放热多,气化温度提高,有利于水蒸气分解。表2工况的氧汽摩尔比为0.33,从水蒸气分解率为64%知,气化反应中水蒸气过量,虽可避免因型煤灰熔点不高,出现结焦,但对提高煤气化烟效率不利。图2为模拟计算的预测结果。如采取措施,维持气化层在较好的条件下,控制气化温度比灰熔点 t_2 低80℃,适度增加氧汽摩尔比,提高气化温度,相应提高水蒸气分

解率,减少水蒸气消耗,能提高煤气化效率。

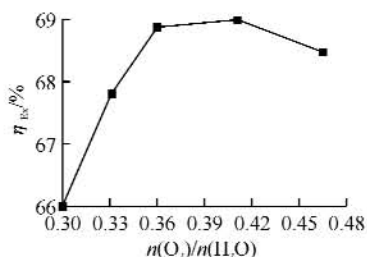


图 2 氧蒸汽摩尔比对气化的影响

Fig. 2 Effect of $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O})$ on gasification exergy

4.5.2 减少对炉内高位能热量的吸收措施 气化实验和模拟计算表明:**a.**饱和蒸汽过热后入炉,可减少蒸汽在过热时对炉内高位能热量的吸收,将饱和蒸汽过热到 300 ℃后入炉,可减少吸热量占炉内热量 1.7%,提高煤气化炉效率 1.1%。**b.**另外,富氧空气预热到 300 ℃后入炉,可减少吸热量占炉内热量 1.3%,提高煤气化炉效率 0.87%。**c.**夹套锅炉用来降低煤气化炉炉壁温度,保护炉壁,避免熔融炉渣挂在炉壁。夹套锅炉吸热量占炉内热量 2.3%,全部是炉内高位能热量,效率很低,因此应采取阻止传热措施,减少吸热量。**d.**型煤如未干燥入炉,含水量约 10%,在炉内部分吸收出炉煤气余热使水汽化,部分吸收炉内热量,将导致气化效率下降 0.5%,而干燥的型煤冷热强度及热稳定性都得到提高,对气化有利。因此应尽可能采用型煤干燥后入炉。

4.5.3 降低出炉煤气的温度 出炉煤气温度高,使产物及未反应物将带走更多的显热,导致气化效率下降。如图 3 所示,出气温度从 300 ℃升高到 600 ℃,将多带走 5.3% 的炉内热量,导致效率下降 3.16%。而效率随出气温度升高呈加速下降。降低煤气出炉温度可采取增加炭层高度和笔者单位的专有技术措施等,使炉内气化层稳定在中部,避免上移,即可降低出气温度。

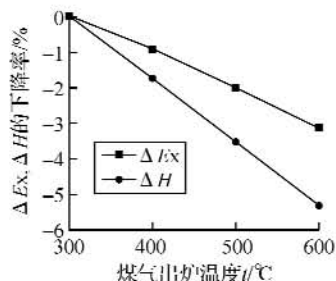


图 3 煤气出炉温度对气化的影响

Fig. 3 Effect of exit temperature on gasification exergy

5 结 语

a. 提出采用效率分析方法,考察、评价移动床煤气化过程的气化效果,考虑了进出气化系统的各种能及能质,比热效率和气化效率更全面、准确。

b. 型煤移动床富氧连续气化工工艺,采用低价值粉煤,消除了吹风气的污染,与中、小氮肥、甲醇装置现有后工序设备易于衔接,是间歇式固定层煤气化升级换代技术,符合我国国情的先进、适用技术。

c. 分析了型煤移动床富氧连续气化的效率效率和损失状况。气化效率为 67.8%,高于水煤浆气流床气化效率。从气化效率看,型煤移动床富氧连续气化效果较好,具有很好的发展前景。

d. 提高气化温度,控制适宜的氧蒸汽摩尔比,富氧空气预热、蒸汽过热、型煤干燥后入炉,稳定气化层,降低煤气出炉温度等措施,能提高气化系统效率。

参考文献:

- [1] 贾明生,陈恩鉴.发生炉煤气生产与应用过程的能耗分析[J].煤气与热力,2003,23(6):355-357.
- [2] 汪洋,于广锁,代正华,等.气流床煤气化系统的热力学分析[J].化学工程,2007,35(2):75-78.
- [3] Dunbar W R. The component equation of energy and exergy[J]. J of Energy Resources Technology,1992,114(1):75-83.
- [4] Gao Lin, Jin Hong guang, Liu Ze long, et al. Exergy analysis of coal-based polygeneration system for power and chemical production[J]. Energy,2004,29:2359-2371.
- [5] Prins M J, Ptasiński K J. Energy and exergy analyses of the oxidation and gasification of carbon [J]. Energy,2005,30:982-1002.
- [6] 刘广建,李政,黄河,等.煤气化过程的热力学分析[J].清华大学学报(自然科学版),2008,48(5):844-847.
- [7] 金红光,洪慧,王宝群,等.化学能与物理能综合梯级利用原理[J].中国科学(E辑),2005,35(3):299-313.
- [8] 尤彪.型煤+变压吸附制氧+富氧连续气化组合及其前景[J].中氮肥,2008,2(2):5-9.
- [9] 冯霄.化工节能原理与技术[M].北京:化学工业出版社,2005:104-109.

(下转第 29 页)

Research on the removal of metal impurities from Wet-Process Phosphoric Acid with duolite

XIONG Xiang-zu, WANG Wei, LI Zhi-bao, WEI Shi-yuan, ZHANG Lin-feng, LI Wen-xin

(Engineering Center of Phosphoric Chemical, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The removal rate of metal impurities in Wet-Process Phosphoric Acid with 732 strong-acid cation exchange resin was researched. Some important factors which affect the removal rate of metal impurities such as the stirring speed, the temperature, the mass ratio of duolite to Phosphoric Acid, the reaction time were studied respectively. The results show that the removal efficiency of iron, aluminum, magnesium, calcium can be up to 66.21%, 85.87%, 89.76%, 93.29%, respectively, when the stirring speed was 400 r/min, the temperature was 30 °C, the mass ratio of duolite to Phosphoric Acid was 9:10, the reaction time was 5 min.

Key words: 732 strong acid cation exchange resin; Wet Process Phosphoric Acid; metallic impurities; removal

本文编辑:张 瑞



(上接第 12 页)

Thermodynamic analysis of moving bed continuous gasification of briquette with oxygen-rich air

CUI Guo-xing¹, WANG Wen-sheng², ZHANG Qi-wei¹

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China;

2. Sanming Chemical Industry Co. Ltd., Sanming 365001, China)

Abstract: Evaluation methods of coal gasification were introduced. Using exergy efficiency analysis method is more comprehensive and accurate than heat or gasification efficiency in the evaluation of moving bed continuous gasification of briquette with oxygen-rich air, which is saving-energy and cleaning production process, instead of intermittent moving bed coal gasification. Exergy thermodynamic analysis method was used to calculate energy balance, analyze the exergy efficiency and loss, and discuss how to raise exergy efficiency for this oxygen-enriched continuous gasification of briquette moving bed. The results were shown as follows: 1. Gasification furnace with the maximal exergy loss accounted for 79.3% of total exergy. 2. Exergy efficiency of Jacket boiler, 29.8%, was the lowest. 3. Scrubbing-cooling column was the maximum heat loss which occupied 12% of total heat. 4. Exergy efficiency of gasification process system, which was higher than quenching entrained-flow coal gasification, reached 67.8%. Oxygen-enriched continuous gasification of briquette moving bed is a promising coal gasification technique due to the higher gasification efficiency.

Key words: coal gasification; briquette; moving bed; exergy; oxygen-rich air

本文编辑:张 瑞