

Shell 粉煤气化系统的㶲热力学分析

崔国星¹, 盛 新², 张丽华¹

(1. 三明学院 化学与生物工程系,福建 三明 365004;2. 中石化 安庆分公司,安徽 安庆 246002)

摘要:采用㶲热力学分析方法,对Shell干粉煤气化系统进行了㶲量衡算,分析了Shell干粉煤气化的㶲效率和㶲损失状况,探讨了提高Shell干粉煤气化系统㶲利用率的措施。结果表明:气化炉是㶲损失最大的设备,占总㶲损失的81.1%;水冷壁㶲效率最低,仅为48.1%;Shell干粉煤气化㶲效率可达77.7%,高于水煤浆气流床气化。Shell干粉煤气化效果较好,高负荷、长运行周期稳定运行是Shell粉煤气化能否成功推广应用的关键因素。

关键词:煤气化;粉煤;气流床;㶲;Shell

中图分类号:TQ546.2

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0048-04

中国少油富煤,煤炭资源丰富,绝大部分氮肥、甲醇化工企业都以煤为原料气化生产合成气、氢气、工业及民用燃气。气流床纯氧连续气化工艺,碳利用率高,无间歇式固定床气化吹风气中硫和粉尘对环境的污染小,实现了煤的洁净利用。机械化采煤,粉煤所占的比例高,采用粉煤进行纯氧连续气化,使气化原料煤的来源变得更为广泛,实现资源的综合利用^[1]。采用符合清洁生产工艺要求、先进的煤气化技术,提高原料煤利用率,实现节能减排的目标意义重大。

目前,对煤气化工艺系统进行热力学分析研究,都采用热效率法和气化效率法,以㶲分析方法对Shell干粉煤气化工艺系统进行深入研究未见报道。通过㶲分析法对Shell气化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,提高用能效率,有着十分重要的现实意义。

1 系统㶲分析方法

㶲,即有效能,是能质的度量,衡量各种能的有效性。应用㶲效率热力学分析方法,以煤气化过程㶲效率来评价气化的效果,比采用热效率和气化效

率这2个指标更全面、准确反映进出系统的各种能。㶲热力学分析方法将成为今后节能分析的主流方法^[2]。

按照稳流过程,对Shell干粉煤气化系统,㶲衡算方程: $\sum E_{X,in} = \sum E_{X,out} + \sum E_{X,los}$,推得Shell气化㶲效率 $\eta_E = \sum E_{X,out} / \sum E_{X,in}$ 。系统中物质的㶲由化学㶲和物理㶲构成。物质的化学㶲 $E_{X,chem}$ 为物质处于基准温度与压力条件下,与环境之间进行物质交换(化学反应等),达到平衡时,过程所能产出的最大功,一般采用龟山吉田模型的方法计算。物流的物理㶲,按 $E_{X,phy} = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$ 根据物流在实际状态和基准状态下的焓与熵计算。㶲效率热力学分析法^[3-4]从能质的角度出发,不仅可以明示煤气化过程的能量变化,还能揭示出系统中㶲损失的分布以及各部位㶲损失数值的大小。

2 Shell 干粉煤气化系统

Shell粉煤气化工艺流程如图1所示。原料煤经破碎,加入适量助熔剂后磨成粉煤并干燥,粉煤粒径5~90 μm。经粉煤仓缓存,用高压氮气通过粉煤密相气流输送,与气化剂氧气及水蒸气一起在4.1 MPa条件下,进入气化炉煤烧嘴喷入气化炉膛

收稿日期:2010-03-08

基金项目:福建省科技计划重点项目(2008H0009);省科技厅青年人才项目(2008F3096);三明市科技项目(2008-S-4)

作者简介:崔国星(1961—),男,福建莆田人,硕士,高级工程师,主要从事化工工艺教学与研究。E-mail:fjsmcgx@163.com

内，在几秒时间内快速完成煤升温、挥发分脱除、裂解、气化等一系列物理和化学变化。气化产物为粗合成气，约 3.96 MPa、1500 °C 出气化炉顶部，经 209 °C 循环激冷气激冷至 900 °C 以下进入废热锅炉副产蒸汽。回收热量后进入陶瓷过滤器干法除灰，再进入湿法洗涤系统除细尘。含尘量小于 1 mg/m³、有效气 (CO + H₂) 大于 89% 的合成气，作合成氨、甲醇、氢气等生产原料。煤中灰分熔化并以液态形式经排渣系统排出^[5]。

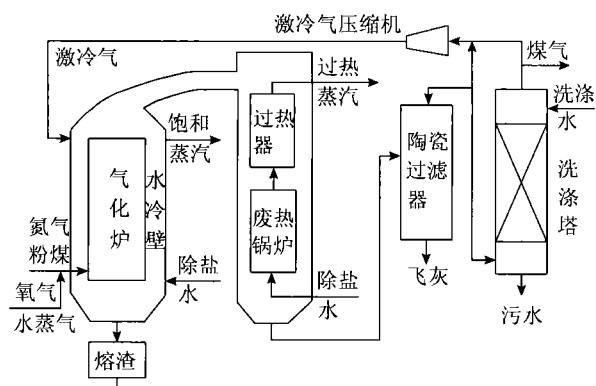


图 1 Shell 粉煤气化工艺流程

3 气化系统的热力学分析

对图 1 所示的 Shell 干粉煤气化系统, 应用烟热力学分析法做全面和深入的分析, 考察系统各能耗单元用能状况, 揭示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,选用的基准条件为298 K,101.325 kPa。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好的物质作为基准物质。

对 Shell 干粉煤气化系统的热力学分析, 物料是基于煤气中有效 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 气, 即以产出 44.64 kmol (1000 m^3) ($\text{CO} + \text{H}_2$) 合成气为计算基准。

3.2 粉煤的烟值计算

干粉煤煤质分析见表1。

表1 王粉煤工业与元素分析 %

M_{ad}	G_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	$S_{1,ad}$	Cl_{ad}	A_{ad}
6.0	66.74	2.79	4.51	0.865	0.395	0.01	18.56

干粉煤的化学烟值采用朱明善给出的公式^[4]计算,粉煤烟值:26.237 MJ/kg 干粉煤;粉煤的低位热值:25.08 MJ/kg 干粉煤。

3.3 Shell 粉煤气化结果

以干粉煤,组成见表1,在Shell气化炉内,进行工业规模的纯氧连续气化,气化工况参数见表2。

Shell 干粉煤气化系统运行参见表 2-

表2 Shell 干粉煤气化系统运行参数

项目	参数	项目	参数
粉煤/kg	640.8	干煤气/kmol	49.64
99.6% O ₂ 消耗量/kmol	14.62	(CO + H ₂) /kmol	44.64
蒸汽消耗量/kg (5.0 MPa, 265℃)	21.3	干煤气组成	
N ₂ 消耗量/kmol	2.27	CO%	66.11
废热锅炉产蒸汽/kg (5.0 MPa, 395℃)	619.7	H ₂ %	23.815
水冷壁产蒸汽/kg (5.0 MPa, 265℃)	204.5	CO ₂ %	3.2
气化压力/MPa	3.96	N ₂ %	6.043
煤气出系统压力/MPa	3.7	CH ₄ %	0.02
气化温度/℃	1500	H ₂ S%	0.14
煤气进废热锅炉温度/℃	895	O ₂ %	0
煤气出废热锅炉温度/℃	295.5	Ar	0.672
煤气出系统温度/℃	150.5	渣量/kg	90.5
		含碳/%	1.5
		灰量/kg	31.3
		含碳/%	5

表 2 中气化参数为工况稳定时采集的数据。渣含碳 1.36 kg, 灰含碳 1.565 kg, 粉煤含碳 427.67 kg, 可得碳转化率为 99.3%。

4 结果及分析

对表 2 工况的 Shell 粉煤气化结果进行热力学分析,能量衡算和烟量衡算见表 3~表 6。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 Shell 粉煤气化工艺进行了模拟计算。从能量的优化利用出发,对烟分析结果配合进行讨论,进而指出气化系统节能降耗的途径和方向。

4.1 Shell 粉煤气化系统进出物流能量平衡

气化系统进出物流能量见表 3。

表 3 气化系统进出物流能量

输入焓/GJ		输出焓/GJ	
煤	16.0713	煤气	13.0204
氧气	-0.0019	副产蒸汽	2.5505
外加蒸汽	0.0617	熔渣热	0.1657
氮气	0.001	灰显热	0.01173
除盐水	0.04835	渣、灰未燃碳	0.099
洗涤冷却水	0.01403	洗涤冷却回水	0.05725
压缩机电	0.02923	散热损失	0.3229
Σ	16.2275	Σ	16.2275

从表3可得,Shell 粉煤气化的气化效率:13.0204/16.0713 = 81.02%。废热锅炉副产过热蒸汽和膜式水冷壁副产蒸汽吸热为 2.502 GJ, 占煤热值的 15.57%。总散热损失率为 1.99%, 总热效率为 96.5%。

4.2 Shell 粉煤气化系统进出物流烟计算

气化系统烟量计算见表 4。

表 4 气化系统烟量计算

输入烟/GJ		输出烟/GJ	
煤	16.8127	煤气	12.2836
氧气	0.2197	副产蒸汽	1.0196
外加蒸汽	0.0242	熔渣热	0.1055
氮气	0.0238	灰显热	0.0034
除盐水	0.00156	渣、灰未燃碳	0.1
洗涤冷却水	0.00045	洗涤冷却回水	0.01348
压缩机电	0.02923		
Σ	17.1116	Σ	13.5256

表 4 中煤气烟值只计物理烟和有效($\text{CO} + \text{H}_2$)化学烟,不计 CO_2 、 N_2 、甲烷的化学烟值。从表 4 可得,Shell 干粉煤气化烟效率为 $(12.2836 + 1.0196)/17.1116 = 77.74\%$, 高于激冷型水煤浆气流床气化 61.6% 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越大。气化系统主要设备的烟效率 η_{ex} 列于表 5。

表 5 气化系统主要设备烟效率

设备名称	入烟/GJ	出烟/GJ	烟效率/%
气化炉	17.0804	13.9903	81.9
水冷壁	0.4832	0.2326	48.14
蒸汽过热器	0.099	0.0686	69.3
废热锅炉	1.139	0.7165	62.9
过滤除尘器	22.251	22.197	99.7
洗气塔	20.6746	20.6068	99.67
激冷气压缩机	0.02923	0.0251	85.87

从表 5 可知,膜式水冷壁吸收气化炉内高温位的高位能,产出低位能蒸汽,烟效率最低。废热锅炉和蒸汽过热器由于传热温差大,所以烟效率低。气化炉存在多种不可逆过程及渣、灰未燃碳等,烟效率不高。

4.4 Shell 粉煤气化系统烟损失分布

从表 6 可知,在煤气化流程中,气化炉系统的烟损失最大,占损失总量的 81.1%。所以改善气化炉气化条件是提高气化烟效率的关键。废热锅炉换热过程烟损失居第 2 位,这正暴露了气流床煤气化工艺出口温度太高,从气化炉内带出大量高位能的不足。膜式水冷壁结构解决了耐火砖使用条件苛刻和寿命短问题,但造成部分烟损失。激冷气直接混合过程不可逆程度大,烟损失大,是气流床煤气化的缺点。

渣、灰未燃碳烟损失占输入烟 0.6%,占烟损

失总量的 2.6%,比移动床低得多。甲烷含量低,甲烷烟损失比移动床气化低得多。在洗气塔子系统,为煤气增湿,使气化后气体中的汽气比满足变换工艺的需要,回收部分烟。高温熔渣烟损失占输入烟 0.6%,占烟损失总量的 2.6%,较移动床高,是气流床煤气化的不足之处。

表 6 气化系统烟损失分布烟效率

输入	烟/GJ	损失率/%	总比/%
气化炉	3.0901	81.1	18.08
(水冷壁)	0.2506		1.47
蒸汽过热器	0.0304	0.8	0.178
废热锅炉	0.4225	11.1	2.47
(过滤除尘器)	0.054		0.32
洗气塔	0.0678	1.78	0.4
激冷气压缩机	0.00413	0.11	0.024
激冷混合	0.1935	5.08	1.17
输出 煤气 + 副产蒸汽	13.3032	100	77.83
输出 + 烟损失	17.1116		100

4.5 提高 Shell 粉煤气化系统烟利用率的措施

4.5.1 优化氧碳摩尔比控制

氧和碳的燃烧放热反应,与赤热碳和水蒸气气化反应及 CO_2 的还原吸热反应之间热平衡决定氧碳摩尔比 $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$ 。氧碳摩尔比高,燃烧放热多,气化温度提高,气化反应激烈,但对提高煤气化烟效率不利。适度降低氧碳摩尔比,减少氧气消耗量,能提高煤气化烟效率。优化运行工况,适当降低气化炉操作温度。如采用活性好、灰熔点低的煤,增加气化水蒸气用量,减少氧碳摩尔比,降低气化温度,出气化炉煤气温度降低,减少产物带走的显热,提高气化效率^[6]。如图 2 所示为模拟的预测结果,气化温度降低,气化烟效率将提高。

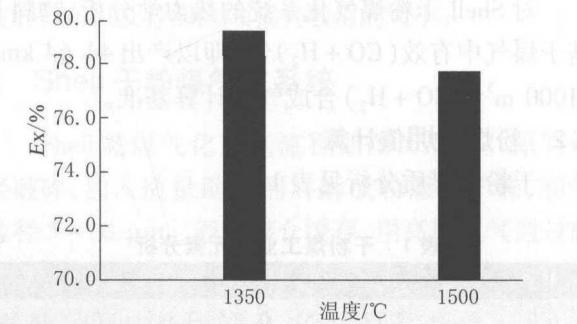


图 2 气化温度对气化烟效率的影响

4.5.2 减少对气化炉内高位能热量的吸收措施

实际气化和模拟计算表明：

(1) 氧气预热到 250 ℃ 后入炉, 可减少吸热量占炉内热量的 0.56%, 提高煤气化炉烟效率。

(2) 膜式水冷壁用来降低气化炉内件壁温, 保护内件。水冷壁吸热量占炉内热量的 3.4%, 全部是炉内高位能热量, 烟效率低。因此, 应完善内件隔热保温和挂渣阻止传热措施, 减少吸热量。

目前, Shell 粉煤气化不足之处在于负荷低, 运行周期短, 开车周期长。负荷率、运行周期长短对 Shell 粉煤气化效果影响极大, 也影响其发展潜力。

4.6 Shell 粉煤气化系统的工艺改进措施

激冷流程由激冷室、文丘里、灰尘洗涤塔组成。煤气的高温显热被水的汽化吸收, 气相含有大量的水蒸气(50%左右), 可以满足变换工艺的需要。对制氢和合成氨而言, 气化后的煤气中的 CO 要与水蒸气反应全部转化为 CO₂, 这就需要大量的水蒸气, 根据变换催化剂的要求达到一定的汽气比(2.0 左右)。激冷流程灰渣沉于水中, 既脱除了灰渣, 又起到煤气增湿的作用, 使气化后气体中的汽气比满足变换工艺的需要。甲醇合成 $n(H_2)/n(CO)$ 在 2.0 左右, 也需要变换, 激冷流程同样比较合适^[7]。这样可免除复杂的废热锅炉、蒸汽过热器、陶瓷过滤器和激冷气压缩机等设备, 简化流程, 节省投资。因此, 将废热锅炉流程改造为激冷流程, 对制氢、合成氨和甲醇而言, 能量利用更合理。

5 结 论

(1) 分析了 Shell 粉煤纯氧连续气化的烟效率和

烟损失状况。气化效率为 81.02%, 气化烟效率为 77.7%, 高于水煤浆气流床气化。从气化效率看, Shell 干粉煤气化效果较好, 具有很好的推广应用前景。

(2) 采用活性好, 控制适宜的氧碳摩尔比, 稳定气化温度, 降低煤气出气化炉温度等措施, 能提高气化系统烟效率。

(3) 对制氢、合成氨和甲醇而言, 将废热锅炉流程改造为激冷流程可简化流程, 节省投资, 能量利用更合理。

(4) 降低投资, 实现高负荷、长运行周期稳定运行是 Shell 粉煤气化能否成功推广应用的关键因素。

参考文献:

- [1] 崔国星, 王文生, 张启卫. 型煤移动床富氧连续气化系统的热力学分析[J]. 武汉工程大学学报(自然科学版), 2009, 31(7): 9–12.
- [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] GAO Lin, JIN Hongguang, LIU Zelong, et al. Exergy analysis of coal-based polygeneration system for power and chemical production[J]. Energy, 2004, 29: 2359–2371.
- [4] Prins M J, Ptasiński K J. Energy and exergy analyses of the oxidation and gasification of carbon [J]. Energy, 2005, 30: 982–1002.
- [5] 盛新. Shell 煤气化技术及其在大化肥装置的应用[J]. 大氮肥, 2007, 30(6): 58–62.
- [6] 徐春霞, 徐振刚, 步学朋, 等. 煤焦与 CO₂ 及水蒸气气化特性研究进展[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 49–52.
- [7] 唐宏青. Shell 煤气化工艺的评述和改进意见[J]. 煤化工, 2005, 33(6): 9–14.

Exergy thermodynamic analysis of Shell coal dust gasification system

CUI Guo-xing¹, SHENG-Xin², ZHANG Li-hua¹

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

2. Anqing Branchh, SINOPEC, Anqing 246002, China)

Abstract: Through exergy balancing on the Shell coal dust gasification system by means of exergy thermodynamic, analyze the exergy efficiency and exergy losing of this system. Advance some measures to increase the exergy efficiency. The results show that gasifier is the largest exergy loss equipment, amounting to 81.1% of the total loss; the water cooled wall has the lowest exergy efficiency which is 48.1%; the exergy efficiency of Shell coal dust gasification system is 77.7% which is higher than coal-water slurry entrained flow bed gasification. High load and long-term stable operation determine the Shell coal dust gasification system whether can be successfully used.

Key words: coal gasification; coal dust; exergy; Shell