

煤炭气化液化新工艺

新技术与质量检验检测

标准规范实务全书

MEITAN QIHUA YEHUA XINGONGYI XINJISHU YU

ZHILIANG JIANYAN JIANCE BIAOZHUN GUIFAN

SHIWU QUANSHU

宁夏大地出版社

76546

6-858

2

煤炭气化液化新工艺新技术 与质量检验检测标准 规范实务全书

(第二卷)

主编： 顾文卿

宁夏大地出版社

第一章 发生炉煤气化新工艺 新技术

第一节 发生炉煤气的制造原理

以煤或者焦炭等含碳的物质为原料,空气和水蒸气作为气化剂,在常压移动床煤气发生炉内进行气化,所得的可燃气体被称为发生炉煤气。发生炉煤气广泛用作工业燃料气,也有少量用于掺混,作为城市燃气的混合组成。

发生炉煤气的主要成分是一氧化碳、氢、二氧化碳和氮,它的主体可燃组分是一氧化碳和氢,而且含有大量的惰性组分氮,显然煤气的热值不会很高,低位热值仅为 $5.0 \sim 6.1 \text{ MJ/m}^3$,因而发生炉煤气属于低热值煤气。

当以无烟煤、焦炭等不含挥发物或挥发物含量较少的物质为气化原料时,制取的发生炉煤气,热值相对较低;而采用含有较多挥发物的烟煤为气化原料时,制取的发生炉煤气,因为煤气中含有一定量的干馏产物,例如,甲烷、不饱和烃等碳氢化合物,热值略高。由于煤气中还含有不少焦油,这导致后续煤气冷却净化处理工艺和煤气应用范围也有所不同。

发生炉煤气的制造原理是气化剂中的氧气成分和原料中的碳发生氧化反应,生成二氧化碳和部分一氧化碳,并放出大量的热量;生成的二氧化碳进一步和碳发生还原吸热反应生成一氧化碳;而气化剂中的水蒸气和碳发生反应,分解成氢气和一氧化碳。同时,炉内还发生水煤气平衡反应,平衡气相产物中一氧化碳、二氧化碳、氢气和水蒸气的比例。此外,煤气化时还伴有干馏过程,会产生一些碳氢化合物,例如甲烷等。有的气化煤气中还含有一定量的焦油等液相产物。

一、理想发生炉煤气

为了理解、掌握发生炉煤气制造的基本原理和正确分析常压移动床煤气发生炉炉内的气化过程,首先,我们在假设的理想条件下,研究理想发生炉煤气的制造过程。

理想发生炉煤气制造过程的三个基本假设条件是:

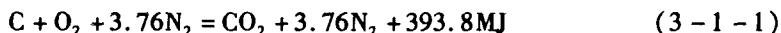
1) 气化原料为纯碳,且最终碳全部转化为一氧化碳;

2) 气化剂空气与水蒸气按化学计量方程式供给, 完全彻底地反应, 无过剩,

3) 整个气化过程无热损失, 自身实现热平衡。

根据上述三个假设条件, 我们可以将常压移动床煤气发生炉炉内的气化过程分成以下几个阶段:

空气和碳的燃烧反应:



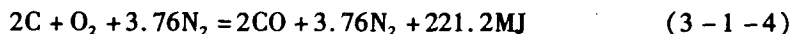
二氧化碳的还原反应:



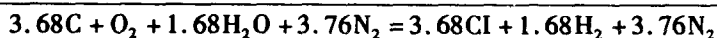
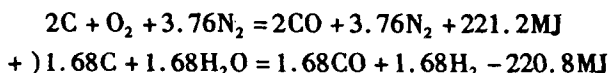
水蒸气的分解反应:



由于理想发生炉煤气的制造过程假设最终碳全部转化成一氧化碳, 故反应, 3-1-1 反应 3-1-2 应合并写成:

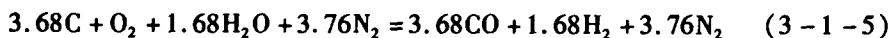


根据第三个基本假设条件, 气化过程自身实现热平衡, 即碳和氧生成一氧化碳所放出的热量全部用于水蒸气的分解反应, 故总反应式的推导如下:



其中 1.68 是反应(3-1-4)和反应(3-1-3)热效应的比值。

总反应式:



依据上述总反应式, 我们可以推出理想发生炉煤气的气化指标:

1) 煤气的组成(体积分数):

$$\text{CO}: 3.68 \div (3.68 + 1.68 + 3.76) \times 100\% = 40.4\%$$

$$\text{H}_2: \div (3.68 + 1.68 + 3.76) \times 100\% = 18.4\%$$

$$\text{N}_2: 3.76 \div (3.68 + 1.68 + 3.76) \times 100\% = 41.2\%$$

2) 煤气高热值/低热值:

$$Q_{gr} = (0.404 \times 12.636 + 0.184 \times 12.745) \text{MJ}/\text{m}^3 = 7.45 \text{MJ}/\text{m}^3$$

$$Q_{net} = (0.404 \times 12.636 + 0.184 \times 10.785) \text{MJ}/\text{m}^3 = 7.09 \text{MJ}/\text{m}^3$$

3) 煤气产率, 气化 1kg 原料所得的煤气体积:

$$V_{gas} = ((3.68 + 1.68 + 3.76) \times 22.4) \div (3.68 \times 12) \text{m}^3/\text{kg} = 4.63 \text{m}^3/\text{kg}$$

4) 气化效率, 气化煤气的热量与气化所用原料的热量之比:

$$\begin{aligned} \eta &= (7.09 \times 4.63) \div (393.8 \div 12) \times 100\% \\ &= 100.0\% \end{aligned}$$

理论上效率达到了 100%。

5) 空气消耗, 气化 1kg 原料所需要的空气量:

$$\begin{aligned} V_{air} &= ((1 + 3.76) \times 22.4) \div (3.68 \times 12) \text{m}^3/\text{kg} \\ &= 2.41 \text{m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

6) 水蒸气消耗, 气化 1kg 原料所需的水蒸气量:

$$W = (1.68 \times 18) \div (3.68 \times 12) \text{ kg/kg} = 0.68 \text{ kg/kg}$$

显然, 根据理想发生炉煤气制造过程的假设条件, 整个气化过程碳全部气化, 水蒸气百分之百地分解, 没有任何损失, 热效率可达到 100%。事实上, 实际的煤气化生产过程不会处于这样的理想状态下。

实际的发生炉煤气制气过程和理想发生炉煤气制气过程比较, 有如下重大的差别:

1) 气化原料煤非纯碳物质, 有挥发分、灰分等组成, 故实际气化煤气中有干馏煤气成分, 且气化过程氧化燃烧反应生成的二氧化碳不可能全部还原成一氧化碳, 或者说碳氧反应的生成物不可能全部是一氧化碳, 总有一部分二氧化碳的存在。另外, 一氧化碳和未分解的水蒸气还会发生变换反应, 即称为水煤气反应的 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, 该反应会平衡反应产物中的一氧化碳和二氧化碳的比例。

2) 气化原料中的水分, 受热会蒸发, 且气化剂中的水蒸气不可能全部分解, 未分解的部分水蒸气随上升的气流引出, 煤气发生炉出口的粗煤气中含有的水蒸气, 就是煤中蒸发的水分、气化剂中未分解的水蒸气以及气化过程中生成的化合水所组成的。

3) 气化炉及系统有保温措施, 但未必绝热, 加上一般气化炉构造、材料及技术上的原因, 部分炉壁设有水夹套, 防止炉壁钢板过热。因此, 气化炉必然存在着与环境的热量交换, 无法成为一个孤立系统。炉体散热、粗煤气携带的显热等都会影响煤气的气化效率; 此外, 由于原料中的灰分 and 实际气化条件, 气化炉上部总有一部分细小颗粒的原料煤未参与气化反应即被上升的气流夹带出炉外造成带出物即飞灰损失; 还有少量的碳随炉渣排出炉外, 造成炉渣含碳的损失。

上述这些差异使得实际发生炉煤气气化工艺指标和理想发生炉煤气理论气化指标的不完全一致也就很自然了。

二、实际发生炉煤气的制造

实际发生炉煤气的制造过程是建立一个高温环境, 促进气化原料煤或焦炭和气化剂发生化学反应, 转换成含有一氧化碳、氢气等可燃成分气体的过程。成熟的煤气化技术一般都采用自热式的气化工艺, 即气化原料中的一部分发生碳氧反应, 放出热量, 维持一系列气化反应的需要。足够的热量使得生成的二氧化碳进一步还原成一氧化碳, 水蒸气和碳反应, 分解成氢气和一氧化碳。考虑到工艺的简便和热传递效果等因素, 发生炉煤气制造又是一个逆流过程, 即物料流的移动方向自上而下, 气化剂以及生成的煤气流向则是自下而上。用简化的形式表示这一过程如图 3-1-1。

实现煤气化过程的制气设备——气化炉主要是由加料装置、炉体和排渣装置等三大部分组成, 整个气化炉内的料层自下而上可以大体分成灰渣层、氧化层、还原层、干馏层和干燥层。图 3-1-2 表示典型的常压移动床煤气发生炉构造和炉内料层的划分。

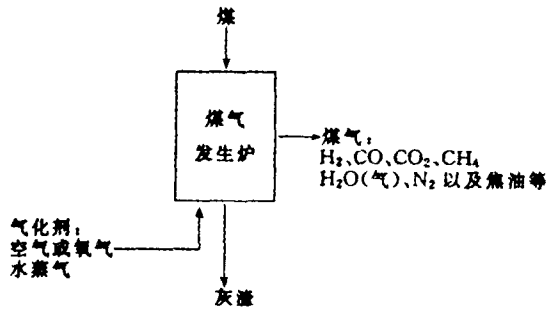


图 3-1-1 自热逆流式煤气化示意图

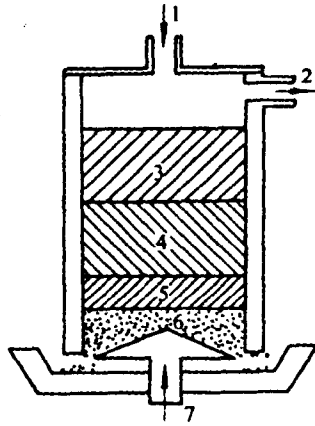


图 3-1-2 煤气发生炉构造和料层划分简图

- 1—煤或焦炭 2—煤气 3—预热层(干馏)
 4—还原层 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$
 5—氧化层 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 6—灰渣层
 7—气化介质(空气+水蒸气)

生产运行时气化原料从煤气发生炉上部的加料装置落入炉内,整个料层由炉膛下部的炉栅支撑,空气或氧气混合一定量的水蒸气所组成的气化剂从煤气发生炉下部的送风口进入炉内,气化反应生成的煤气经物料层上方的煤气出口引出,原料气化后的灰渣由排渣装置排出炉外。

气化剂通过气化炉下部的送风口进入气化炉后,由炉栅缝隙均匀分布,并渗入料层底部区域的灰渣层,气化剂和灰渣热交换,气化剂被预热,灰渣则被冷却。气化剂随后上升至氧化层。在氧化层,气化剂中的氧气成分和原料中的碳发生碳氧反应,放出大量的反应热,这一部分热量也是维持气化炉内气化反应的基础。气流接着上升到还原层。先前氧化层生成的二氧化碳在这里被碳还原成一氧化碳,气化剂中的水蒸气分解,生成氢

和一氧化碳。氧化层和还原层生成的气体与气化剂中未反应的组成一起继续上升,加热上面的原料层。此刻由于上升气流中不再含氧,原料实际处于无氧加热的干馏状态,这一料层称为干馏层。从干馏层下落的物料即为干馏产物半焦或焦炭,它们进入还原、氧化区域。干馏煤气与来自下面还原层的煤气混合即为发生炉煤气,煤气经过最上面的干馏层将刚入炉的原料预热、干燥后,进入煤气发生炉上部空间,经发生炉的煤气出口引出。

如上所述,发生炉煤气的制造过程是一个热交换良好的逆流过程。气化剂首先接触灰渣层,既可预热自身,又冷却了灰渣,而灰渣层保护了煤气炉炉栅不受高温烘烤。氧化层主要进行碳的氧化反应,反应温度很高,是炉内温度的最高区域,化学反应速度也很快,故氧化层高度很小。在还原层中主要是二氧化碳和水蒸气的还原反应,两反应均为吸热反应,所需热量由氧化层带入,还原层温度向上逐渐下降,反应速度相应减慢,因而还原层高度大大超过氧化层。气化煤气制造的主要反应是在氧化层和还原层中进行的,所以常称氧化层和还原层为气化区,是气化炉内重要的区域。上部进行原料预热、干燥和干馏的干燥层和干馏层,常称为干馏区。

事实上,煤气发生炉内进行的气化反应并不能完全独立在那么几个似乎明显截然分开的区域中进行,而是在整个物料层中进行着错综复杂的气化反应。但是,从总体来看,将气化过程分成如上所述的,有代表性的几个层面、几个反应阶段有助于理解实际发生炉煤气的气化过程。

哈斯拉姆(Haslam)等人以焦炭为原料,从发生炉内料层的不同高度取样分析气体组成,结果如图4-1-3。试验时炉料高度0.45~1.4m,气化强度50~350kg/(m²·h)。

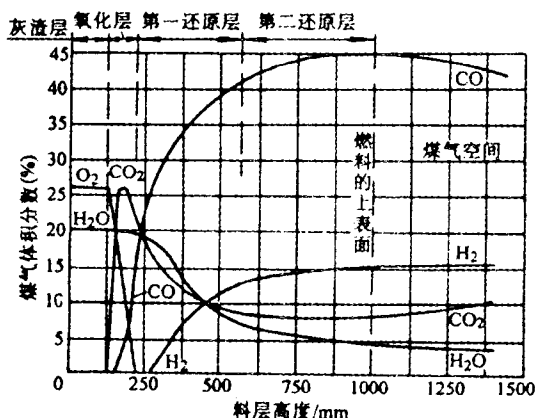


图4-1-3 气体组成随料层高度变化图

从图4-1-3可以看出,在空气和水蒸气最初进入灰渣层时,气体的组成不发生变化。在这里仅进行热交换,空气和水蒸气被预热,而灰渣被冷却。灰渣层约高120mm。接着在氧化层内氧气的浓度急剧减少,直至接近耗尽。氧化层的厚度约90~100mm。水蒸气在氧几乎耗尽之前即氧化层内,表观上没有发生任何变化,只是受到预热。事实上在氧化层1000℃左右的高温条件,碳和水蒸气还是有分解反应的,只是氧化层中仍有游

离氧,分解生成的氢又与氧急快地反应,重新化合成水。在氧气减少的同时,二氧化碳的数量迅速增加并在氧接近耗尽时达到最大值,以后二氧化碳又迅速减少,而一氧化碳的量开始上升。当氧接近耗尽时,气流进入还原层。在此层内二氧化碳逐渐还原为一氧化碳,水蒸气分解生成氢气和一氧化碳,水蒸气的量逐渐减少。由于一氧化碳含量增加和未分解水蒸气的存在,沿着还原层向上,温度逐渐降低。一氧化碳和水蒸气发生变换反应,即一氧化碳和水蒸气转变成二氧化碳和氢,此情况一直延续到燃料层上部空间,所以二氧化碳和氢的含量仍有所增加,一氧化碳含量稍有降低。这些变化和我们前面对实际发生炉煤气气化过程的描述是一致的。表3-1-1列举了几例非常有代表性的煤种的实际气化指标。

表3-1-1 典型原料实际气化指标

| 项 目 | 原 料 种 类 | | | |
|-----------------------------------|---------|---------|--------|-------|
| | 大同煤 | 阳泉煤 | 焦作煤 | 鹤岗煤 |
| 原 料 | | | | |
| 水分(%) | 2.50 | 4.12 | 4.00 | 1.69 |
| 灰分(%) | 18.72 | 23.14 | 14.40 | 17.63 |
| 固定碳(%) | 58.33 | 67.78 | 80.38 | 52.88 |
| 挥发分,(干燥无灰基)(%) | 25.96 | 7.07 | <1.5 | 34.23 |
| 热 值/(MJ/kg) | 29.14 | 26.50 | 28.00 | 27.90 |
| 消耗系数和产量 | | | | |
| 蒸汽消耗量/(kg/kg) | 0.3~0.4 | 0.3~0.5 | 0.3 | 0.23 |
| 空气消耗量(状态下)(m ³ /kg) | 2.2~2.3 | 2.8 | 2.2 | 1.85 |
| 发生炉煤气产量(标态下)/(m ³ /kg) | 3.3 | 4.0 | 4.1 | 2.77 |
| 饱和温度/°C | 53~56 | 50~60 | 46 | 60 |
| 煤气组成 φ(%) | | | | |
| CO ₂ | 3~4 | 5.4 | 2 | 4.4 |
| CO | 27 | 25 | 34 | 28.3 |
| H ₂ | 13~15 | 17 | 8 | 11.1 |
| CH ₄ | 2~3.4 | 2.1 | 0.4 | 4 |
| C _n H _m | 0.4~0.6 | ~ | 0.2 | 0.6 |
| O ₂ | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 |
| N ₂ | 50 | 50.3 | 55.3 | 51.4 |
| Q/[kJ/m ³ (标态)] | 6270 | 5434 | 5350.4 | 6589 |
| 气化强度/[kg/(m ² ·h)] | 230 | 200~250 | 200 | 292 |

| 项 目 | 原 料 种 类 | | | |
|---------|---------|---------|--------|--------|
| | 大同煤 | 阳泉煤 | 焦作煤 | 鹤岗煤 |
| 粒度/mm | 25 ~ 75 | 25 ~ 50 | | |
| 气化效率(%) | ~71.02 | ~77.70 | ~78.30 | 465.40 |

从表 3-1-1 上可以清楚地看到二氧化碳并未全部还原成一氧化碳,氢的组成也比理想发生炉煤气数值低,干馏煤气代表性的组成甲烷、不饱和烃少量存在,单位煤气产量 3 ~ 4ms/kg,气化效率约在 70% ~ 75% 之间。原因我们都已经讨论了。

第二节 影响发生炉煤气气化炉操作的因素

发生炉煤气的生产操作具有煤气化工艺技术本身的特点,气化工艺及气化生产所受到的影响因素是多方面的。这些因素主要可归类于入炉气化原料煤或焦炭等的组成和性质,气化强度、气化温度及气化鼓风速度等气化条件,气化设备发生炉炉体构造等三大部分。下面分别就它们的影响、根源以及影响的程度逐一加以分析。

一、气化原料组成即性质的影响

发生炉煤气的气化原料一般为原煤,也有用煤的干馏产品半焦或焦炭。任何一种气化方法的研究开发、改进完善到推广应用都有它的特定条件和目标,原料是一个重要的特定前提条件,发生炉煤气制造工艺同样对原料煤的组成即性质有着特殊的要求。

(一) 水分

煤的水分含量不宜多。首先,原料煤的水分高,原料中可气化的碳物质比例小,且用于煤预热、干燥的热量消耗多,煤的气化效率会下降;其次,煤中水分的蒸发绝大部分在预热、干燥层内完成,常压固定床煤气化炉这一区域的温度一般不会很高,约 500—600 ~ C 左右,水蒸气不会分解,蒸发的水分随着上升的气流一起引出炉外。粗煤气中的水蒸气没有使用价值,而且只会加大煤气冷却净化后的冷凝废水量,增加煤气冷却净化工艺废水处理的压力,极不利于环境的保护。另外,当原料煤含水量过多,而加热速度又太快时,易导致刚入炉的煤发生爆裂,可能造成出炉煤气夹带的煤尘数量上升,带出物损失增大。因此,实际煤气化生产中,对入炉的原料煤水分要尽量加以控制。

(二) 挥发分

挥发分是指煤在特定的测试条件下,干馏挥发出来的物质。这其中有氢、一氧化碳、二氧化碳、轻质碳氢化合物以及焦油等。挥发分和煤的生成年代有很密切的关系,年轻的

煤种挥发分含量大,年长的煤挥发分含量小。煤挥发分含量的大小以吸它的性质,直接影响着煤干馏产物组成、产物总量,也影响着原料中固定碳的份额,最后将影响原料煤的气化产率、煤气热值。本章开始的时候就提到用无烟煤气化制气,因其挥发分含量低,制取的发生炉煤气热值较低,但固定碳含量高,煤的气化产率不低;若用烟煤气化,由于挥发分含量相对较多,制得的发生炉煤气中含有一些甲烷、不饱和烃,煤气的热值可以提高,但由于干馏气在总产气量中的份额不大,因此,整体上煤的气化产率一般。表3-1-1中数据也可看到这样的事实。另外,有些煤种的挥发分产物有大量的焦油,导致煤气产率下降。

此外,煤的挥发分和煤的粘结性、干馏产物半焦或焦炭的化学反应性质有着极为密切的联系。例如,煤的挥发分在干馏阶段逸出后,煤干馏产物焦炭有许多孔洞,这些孔洞增加了通向焦炭颗粒内表面的通道,固相反应物有利于气固反应的优越条件,对在气化炉中部和下部的还原层及氧化层进行的非均相反应速度有着相当大的影响。

(三) 灰分

煤的灰分含量及性质是对煤气化过程影响的主要原因之一。

1. 灰分含量 煤灰成分中一些微量金属离子对气化反应有一定的催化作用,但由于总量的关系,一般认为其影响不大。当煤的灰分含量上升,原料煤中实际可以气化的成分比例下降,并且较多的排渣出炉量又造成了热量损失;另一方面,较多的灰分比例会影响煤的完全气化,灰分包裹着碳粒,使得非均相反应受阻,一部分碳尚未完全彻底地气化,就和灰分一起以炉渣的形式排到炉外。因此,相同的气化条件下,灰分含量愈高,炉渣中的碳损失就愈大。当然,炉渣的含碳损失不仅和灰分含量有关,还和气化温度、操作条件有很密切的关系。常压固定床煤气发生炉用煤质量的国家标准确定气化用煤灰分:一级用煤灰分(干燥基)允许值为小于等于18.0%,二级用煤灰分(干燥基)要求为18%~24%。

2. 煤灰的熔融性 煤灰分主要成分有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 SO_3 、 P_2O_5 、等。当温度达到一定值时,煤灰呈熔融状态,此时产生将其它未熔晶体“粘聚”起来的液相产物,并形成具有一定强度的熔聚物,易结成大的渣块。灰较强的熔聚会引发气化炉排渣困难,影响气化生产。煤灰中铁的氧化物含量和形成速度被认为是产生上述液相产物的重要因素。在工业运行操作中,有时为了防止煤灰软化熔融成大渣块,常常被动地加大水蒸气的用量,试图降低灰可能熔融区域的温度,不合理的增加了能源消耗。因此,煤的灰熔融特性参数是气化原料煤选择时另一个相当重要的指标,煤的软化熔融温度,即ST一般大于等于1200℃。

3. 结渣性 煤灰的结渣性是指煤在气化时烧结成渣的性能。煤灰的熔融性与煤灰的结渣性虽有一定的关系,但灰分的熔融温度指标低并不表示结渣性一定强,反之亦然。这是因为灰分的熔融性指标是在将灰分试样均匀的测试条件下所得,而实际煤中的矿物质并不是均匀分布的。某种条件下,气化过程中,某一可能伴随着强烈的放热反应,同时产生低熔共晶物形成结渣中心。就气化操作来说,为了顺利地排渣,不影响气化剂的均匀分布,应考虑气化炉的破渣能力,结渣性较强的煤种显然不适宜用普通气化炉气化,要

有相应的设备技术措施。

(四) 粘结性

煤若有粘结性,则发生于煤的干馏阶段。大约在 350℃ 左右煤软化熔融,产生胶质体,进一步受热时胶质体中的液相裂解,气相逸出,挤压胶质体中的固相组成,使之相粘结。大量而且热稳定性好的胶质体是粘结的必要条件,胶质体在煤颗粒及颗粒间的缝隙中流动、渗透,使粘结成为可能。煤炼焦就特别要求原料煤应该具备良好的粘结性能和结焦性能,这样方能生产出块大、强度高以及反应性好的焦炭。而对煤气化来说,煤的这种粘结则不利于固定床气化炉中物料靠自重下落移动的要求。

煤大类中无烟煤属于年长的煤种,挥发分含量少,干馏时产生的胶质体数量甚少,没有粘结性,不构成物料因粘结而不能顺利下落的威胁;烟煤成煤年代中等,虽然挥发分含量不及褐煤等年轻的煤种,但仍有一定的数量,加之产生的胶质体热稳定性好,有的在干馏阶段及易造成粘结。烟煤类中相对弱粘结的煤($y \leq 12\text{mm}$)入炉气化不会影响正常的物料运动;有一定粘结性的煤($12\text{mm} < y < 16\text{mm}$)作为气化原料煤时,在气化炉中需加设搅拌耙,搅拌耙在干馏层中圆周运动,破坏煤的粘结,仍可保障气化时物料向下运动的顺畅;当煤的粘结性更强时($y > 16\text{mm}$),即使气化炉中设置搅拌耙也不能克服煤的粘结,这类煤不能再作为常规的移动床气化炉原料煤了。其它气化原料,如焦炭,本身就是煤干馏的产物,绝大部分甚至全部挥发分都已挥发出来,不再会有妨碍气化操作的粘结现象,因此,焦炭作为气化原料,操作时没有粘结性的影响。

(五) 反应性

煤的反应性反映了煤和气化剂发生非均相化学反应的能力。气化过程中发生的二氧化碳还原反应、水蒸气分解反应均是非常重要的非均相反应。气固非均相反应中气相反应物首先要扩散到固相反应物的表面,被吸附,发生气固反应,然后反应产物脱附,再扩散完成一个反应过程。固相反应物的内外表面构造、连通域、孔径大小、煤中的含氧基团以及矿物质组成中某些具有催化性能的碱金属、碱土金属等元素含量,在不同程度地促进或阻碍反应的进行。我们当然期望煤气化时气化反应温度不要太高,但反应速度要快,反应完全彻底,气化效率高。因此,我们总是要求气化原料应该有较好的化学反应性。一般煤的反应性的评判是采用煤和二氧化碳在加热条件下不同温度时的反应即还原程度来表示的。这些数据仅在相同条件下相互比较时适用。由于气化过程中反应的多样性,我们还不能将煤对二氧化碳的反应性分析直接推断、联系到所有气化反应上去,但它毕竟给了我们一些重要的信息,况且煤和二氧化碳的反应乃是气化过程中重要的反应之一,因此它的分析测定数据仍然具有一定的指导意义和使用价值。

(六) 机械强度和热稳定性

1. 机械强度 煤块在跌落时的抗破碎能力用煤的机械强度来表征,它是煤抗碎强度、耐磨强度和抗压强度等综合物理机械性能。气化生产时,原料煤要经过数度转场输送、筛分并通过机械加料装置送入煤气炉,若煤块的机械强度不高,炉外筛分好已符合粒

度要求的煤料在运输、加煤过程中仍有可能破碎,小颗粒煤在强劲的上升气流冲击下,极有可能被夹带出炉,造成带出物损失,同时也造成后续煤气净化过程的负担。因此,气化用煤应有一定机械强度的要求。

2. 热稳定性 煤的热稳定性是指煤块在受热条件下的抗破碎能力。煤在冷状态下的机械强度是一个基本要求,但气化反应还是在一定的热环境下进行,要保证物料受热后仍有抗碎性能,这就要求原料煤具有较好的热稳定性,否则,易产生和机械强度差而导致的一样的不良结果。

(七) 粒度

煤气化过程存在多种非均相反应,作为固体相的煤料,人们总希望它有一个令人满意的内外反应界面,使气化反应加快,反应进行得彻底。小颗粒比表面大,即单位体积拥有的表面积多,但为了降低带出物损失,颗粒不能太小,而且颗粒度过小,料层的阻力也要上升,气流通道不畅最终还是要影响气化总反应的。综合气化反应的要求和原料煤块煤的市场供应状况,常压移动床煤气发生炉一般采用中小块度的煤,且为了合理确定气化剂的速度,煤的块度级差不能过大,通常以两级为宜,即入炉原料煤的大小为6~13mm和13~25mm两级。

二、气化强度和气化温度

气化强度是原料气化工工艺重要的控制参数,它表示原料气化时气化炉内每平方米面积每小时所气化的原料公斤数。煤的气化强度和煤种本身的化学反应性质有着极为密切的联系。选取合适的气化强度,既能最大限度地发挥气化设备的制气能力,又保证气化过程顺利进行。国家研究与设计部门、煤气生产部门,对我国可气化煤种进行了大量的分析研究、试验和工业实践,积累和掌握了许多煤种包括煤气化强度在内的气化资料,对指导煤气化生产发挥了积极的作用。几种重要的气化原料煤工业分析、气化数据摘要见下表3-1-2。

表3-1-2 我国几种主要的气化原料工业分析及气化数据

| 序号 | 煤种 | 粒度/mm | 工业分析 | | | | 气化指标 | | | |
|----|-----|-------|-------|-------|--------|------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------|
| | | | 水分(%) | 灰分(%) | 挥发分(%) | 热值/(MJ/kg) | 气化强度/[kg/(m ² ·h)] | 干煤气生产率/[m ³ (标态)/kg] | 煤气热值[kJ/m ³ (标态)] | 灰渣含碳率(%) |
| 1 | 大同煤 | 13~50 | 5~5.5 | 5~8 | 28~30 | 29.3 | 300~350 | 3.3~3.5 | 5650 | <12 |
| 2 | 阜新煤 | 13~50 | 5~8 | 11~12 | 35~40 | 25.1 | 300~350 | 2.6~2.9 | 5650 | <12 |
| 3 | 抚顺煤 | 13~50 | 4~7 | 8~11 | ~45 | 27.2 | 280~320 | 2.8~3.0 | 5650 | <12 |
| 4 | 淮南煤 | 13~50 | 4~6 | 18~20 | 30~35 | 25.1 | 270~300 | 2.8~3.0 | 5530 | <13 |
| 5 | 鹤岗煤 | 13~50 | 3~6 | ~20 | 35 | 24.3 | 270~300 | 2.7~3.0 | 5530 | <13 |
| 6 | 辽源煤 | 13~50 | 3~10 | 18~22 | 43 | 23.0 | 230~260 | ~2.5 | 5230 | <15 |

| 序号 | 煤种 | 粒度/ mm | 工业分析 | | | | 气化指标 | | | |
|----|-----|-----------|-----------|-----------|------------|--------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------|
| | | | 水分 (%) | 灰分 (%) | 挥发分 (%) | 热值 /(MJ/ kg) | 气化强度 /[kg/(m ² ·h)] | 干煤气产 率/[m ³ (标 态)/kg] | 煤气热值 [kJ/m ³ (标态)] | 灰渣含 碳率 (%) |
| 7 | 焦作煤 | 13~50 | 3~5 | 20~22 | 5~7 | 25.1 | 200~280 | ≈3.5 | 5020 | <15 |
| 8 | 阳泉煤 | 13~50 | 3~5 | ≈23 | 8~9.5 | 25.1 | 180~220 | ≈3.3 | 5020 | <15 |
| 9 | 焦炭 | 13~50 | 4 | 12~25 | ~1.0 | 25.1 | 200~250 | ≈3.5 | 5020 | <12 |
| 10 | 气焦 | 10~40 | 15 | 25 | 4 | 23.4 | 230~260 | 2.6~2.8 | 5020 | <15 |

注:本表根据生产实际及各煤种气化试验资料而得出的平均先进指标。

工业生产中,我们要根据不同的煤种,结合气化工艺设备,确定合理的气化强度。从煤种分析,气化烟煤时在干馏阶段有不少挥发产物,进入还原、氧化阶段的干馏后固相产物数量相对减少,加之原料挥发分逸出后其半焦或焦炭有良好的化学反应性,气化炉运行操作上可采用较高的气化强度;气化无烟煤,由于无烟煤挥发分少,煤结构致密,气化强度相对就不能太高;焦炭气化,气化原料焦炭是煤干馏产物,没有挥发分,但煤干馏后构成了一定量的内外反应面,灰分比例比原料煤高,‘气化强度一般介于烟煤和无烟煤之间。

此外,气化操作时气化强度的选择还要考虑气化温度、气化剂送入压力等相关因素。表3-1-3可以看到温度提高对二氧化碳还原反应的影响。

表3-1-3 $C + CO_2 = 2CO$ 反应在不同温度条件时的平衡组成

| 温度/°C | ϕ_{CO_2} (%) | ϕ_{CO} (%) |
|-------|-------------------|-----------------|
| 450 | 97.8 | 2.2 |
| 650 | 60.2 | 39.8 |
| 700 | 41.3 | 58.7 |
| 750 | 24.1 | 75.9 |
| 800 | 12.4 | 87.6 |
| 850 | 5.9 | 94.1 |
| 900 | 2.9 | 97.1 |
| 950 | 1.2 | 98.8 |
| 1000 | 0.9 | 99.1 |

气化温度会影响煤气化化学反应动力学速度。常压移动床煤气发生炉采用固态排渣工艺,气化温度要保证在煤灰熔融温度以下,一般炉内气化操作温度小于1200°C,如果煤灰的熔融温度高一点,就可以采用较高的气化温度,气化强度也可以随之提高,气化炉的生产能力上升;反之,要选择较低的气化温度,气化强度也要降低。

气化炉内发生的一系列气化反应的总速度,既取决于化学反应动力学因素,也取决于物理扩散与传热因素。而扩散因素和炉内气化剂速度有关,提高气化剂送入速度,控制适当的气化温度就可以采用较高的气化强度,强化气化操作。当然,气化剂的鼓入速度还受到飞灰带出物损失、炉底排渣方式的限制。当气化炉炉底采用灰盘湿式排渣,炉底鼓风压力不能超过水封静压高度。另外,为了炉底排渣顺利,防止灰渣溶结,往往要调整水蒸气和氧气及空气的比例,最后影响到炉温。气化剂空气中水蒸气的含量多少可以用气化剂的饱和温度来表示,一般情况下蒸汽的单位消耗量在 $0.4 \sim 0.6 \text{ kg/kg}$ 之间,饱和温度控制在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

三、气化炉炉体构造

煤气化炉是煤气化的关键设备,气化炉的构造在保障气化过程安全高效地进行方面有着重要的影响。

1. 连续加料和排渣 为了保持气化操作的稳定性,一般煤气发生炉均采用连续加料和排渣装置,这保证了炉内气化温度的稳定,不至于出现不稳定或周期性的波动,因为这会影响到煤气用户用气设备的稳定性。生产中排渣速度的调节,加上气化剂送入量大小的配合,可适当调整气化炉的气化能力,影响气化过程强弱。

2. 入炉煤或焦炭均匀分布 煤气炉内有入炉煤分布装置,常称均布伞,它 360° 连续转动,使得来自气化炉上部中央加料装置的气化原料均匀分布在气化炉内的料层上,料层高度的一致,从一个方面避免了气流向上运动的不均匀性,平衡了炉内的温度,稳定气化操作。3. 及时破粘 当气化弱粘结烟煤时,煤在干馏层有一定的粘结性,这种粘结会破坏物料正常的向下运动。在气化弱粘结烟煤的气化炉内部中央设置搅动棒,并在上部干馏层处还有搅拌耙,能及时破除煤的粘结,顺畅物料向下运动的动力,安全气化操作。

4. 炉栅均布气化剂 气化剂从气化炉底部进入炉内,炉栅的栅格缝隙和炉栅顶部的小风帽均匀地将气化剂分配到灰渣层各处,气化剂先与灰渣热交换,而后进入氧化层。平均分配好气化剂直接关系到炉内气化的均衡,是气化过程极为重要的影响因素之一。

第二章 水煤气化新工艺新技术

第一节 水煤气的制造原理

以无烟煤或焦炭为原料,水蒸气为气化剂,进行常压气化,制得含氢量较高的可燃气体称为水煤气。水煤气广泛应用于化学合成工业,作为生产碳氢化合物或其它化合物的反应中间体原料气氢的主要来源,在城市煤气工业中水煤气作为重要的掺混气源之一。20世纪80年代末90年代初国内水煤气部分甲烷化技术得到了研究和发 展,利用这一技术,水煤气经改制可降低一氧化碳的含量,催化合成甲烷,减小了煤气的毒性,又提高了煤气的热值。在一些中小城镇的煤气化工程中,水煤气部分甲烷化后曾作为主力气源之一,很有发展潜力。

水煤气的主要成分是氢气、一氧化碳、二氧化碳和少量的氮气。它的低位煤气热值约 $10.0 \sim 11.0 \text{ MJ/m}^3$ 。合成氨工业中,作为原料气需要的是氢,水煤气中的一氧化碳要进一步改制,一氧化碳和水蒸气反应转化成氢和二氧化碳,经过净化工艺脱除二氧化碳,最终形成含氢量高的气体。合成氨生产中为使原料气中氢和氮有适当的比例,要求煤气中 $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 与 N_2 之比(体积比)为 $3.1 \sim 3.2$,生产上在原有纯水煤气的基础上适量配入含氮量很大的吹风阶段燃烧后烟气,可满足合成氨生产工艺的要求。这种加氮的水煤气被称之为半水煤气。显然半水煤气的热值有所降低,其数值介于发生炉煤气与常规水煤气之间。

水煤气制造的主要反应是水蒸气的分解反应,该反应为吸热反应,且水煤气制造过程需维持适当的反应温度。水蒸气分解反应所需要的热量的供给方法可以是多种多样的:有外部加热法、热载体循环制气法、内热式的用氧和水蒸气的连续气化法以及内热式的间歇送风蓄热法等。我国主要采用内热式间歇送风蓄热法,这一工艺比较简单,不需要纯氧,即气化炉间歇鼓入空气燃烧部分原料,加热炉膛,提供下一部气化反应所需的热量,当然空气燃烧后的烟气是放空的。这样整个水煤气制造过程是一个不断的循环过程,每个循环可分成燃烧、制气两大阶段。基本原理就是在吹风阶段空气送入气化炉中,空气和原料中的碳发生燃烧反应,释放出大量的热量,燃烧后烟气带出炉外一部分热量,炉体散热也有损失,但大量的热量积蓄在炉膛中,当积蓄的热量达到一定程度时,停止鼓风;在气化阶段,水蒸气作为气化剂送入气化炉内,水蒸气和灼热的碳发生反应,生成氢气和一氧化碳,当炉膛温度降低到不利于分解反应进行时,停止送入水蒸气,重心开始新

一轮的循环。出于技术与安全考虑,实际气化过程中燃烧阶段和气化阶段之间还有几个短暂的技术过渡阶段。由于吹风阶段的燃烧后烟气和制气阶段生成的水煤气被分别引出,因此,同样采用空气、水蒸气两种物质参加煤气化过程,而气化产品的水煤气含氮量远远小于一般发生炉煤气的含氮量,煤气热值也大大提高。当然,气化反应的基本条件没有发生根本性的变化,水煤气中的可燃组分仍以氢气和一氧化碳为主体,煤气热值的上升也就有一定的限度,和发生炉煤气一样,水煤气通常仍被归属于低热值煤气一类。

(一)理想水煤气

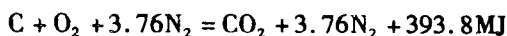
理想水煤气的制造过程在下列假设的理想气化条件下进行;

1)水煤气气化原料为纯碳,吹风阶段燃烧蓄热,参与反应的碳全部转化为二氧化碳,制气阶段碳和水蒸气反应,生成物为一氧化碳、氢气;

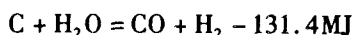
2)空气和水蒸气按化学计量方程式供给,完全彻底地反应,无过剩;

3)整个气化过程无热损失,即吹风阶段积蓄全部反应热,制气阶段将吹风阶段积蓄的热量全部用于水蒸气分解,自身实现热平衡。

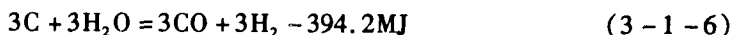
根据以上三个假设的理想条件,我们可以将理想水煤气的制造过程分成两个阶段,吹风阶段空气和碳的燃烧反应:



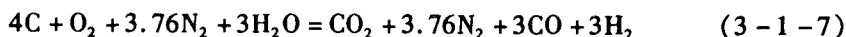
制气阶段水蒸气分解反应:



整个水煤气气化过程自身实现热平衡,即上式改写成



总反应如下式:



依据总反应式(3-1-7),我们可以推出理想水煤气的气化指标:

1)烟气组成(体积分数),

$$\text{CO}_2: 1 \div (1 + 3.76) \times 100\% = 21\%$$

$$\text{N}_2: 3.76 \div (1 + 3.76) \times 100\% = 70\%$$

2)烟气产率:

$$V_{\text{moko}} = (1 + 3.76) \times 22.4 \div (4 \times 12) \text{m}^3/\text{kg} = 2.22\text{m}^3/\text{kg}$$

3)空气消耗,1kg原料进行水煤气生产,所需的空气体积:

$$V_{\text{air}} = (1 + 3.76) \times 22.4 \div (4 \times 12) \text{m}^3/\text{kg} = 2.22\text{m}^3/\text{kg}$$

4)水煤气的组成(体积分数):

$$\text{CO}: 3.44 \div (3.44 + 3.44) = 50\%$$

$$\text{H}_2: 3.44 \div (3.44 + 3.44) = 50\%$$

5)水煤气高热值/低热值:

$$Q_{\text{gr}} = (0.5 \times 12.644 + 0.5 \times 12.753) \text{MJ}/\text{m}^3 = 12.70\text{MJ}/\text{m}^3$$

$$Q_{\text{net}} = (0.5 \times 12.644 + 0.5 \times 10.794) \text{MJ}/\text{m}^3 = 11.72\text{MJ}/\text{m}^3$$

6) 水煤气产率, 1kg 原料进行水煤气生产, 所得的煤气体积:

$$V_{\text{gas}} = (3 + 3) \times 22.4 \div (4 \times 12) \text{ m}^3/\text{kg} = 2.8 \text{ m}^3/\text{kg}$$

7) 水蒸气消耗, 1kg 原料水煤气生产过程所需的水蒸气量:

$$W = 3 \times 18 \div (4 \times 12) \text{ kg/kg} = 1.1 \text{ kg/kg}$$

8) 吹风蓄热制气原料之比: 水煤气生产过程吹风蓄热阶段原料消耗与制气阶段原料消耗比例为: 1:3, 即吹风蓄热原料消耗占总量的 25%, 用于制气气化的占 75%。

9) 气化效率, 水煤气的热量与水煤气生产所用原料的热量之比:

$$\begin{aligned} \eta &= (11.7 \times 2.8) \div 32.817 \times 100\% \\ &= 100\% \end{aligned}$$

理论上效率达到了 100%。

实际上水煤气制造过程不可能是在理想的状态下进行, 两者比较起来有如下几个重要的不同点:

1) 实际水煤气气化原料虽然多是无烟煤、焦炭, 含碳量高, 但仍然不是纯碳, 且总有带出物、炉渣含碳物质的损失。

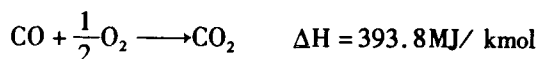
2) 吹风阶段碳氧化反应放出热量, 事实上碳未全部转化成二氧化碳, 气化操作时, 较高的气化强度, 气化剂空速大, 反应产物中有一部分一氧化碳, 造成化学反应热损失; 在制气阶段, 同样由于气化剂水蒸气速度大, 加之间歇式的气化方式, 制气阶段后期炉膛温度下降, 水蒸气未能完全分解, 一般水煤气制造过程中的水蒸气的分解率连 50%。都未达到。

3) 总的气化过程和发生炉煤气制造一样, 不可能无热量损失, 事实上水煤气的间歇式加热、制气交替生产程序使得气化效率比发生炉煤气制造的气化效率还低, 一般在 60% ~ 65%

(二) 实际水煤气制造

1. 吹风气组成分析

水煤气制造工艺中, 燃烧蓄热阶段的作用是加热炉膛, 为了缩短加热时间, 提高热强度, 空气吹入的速度较大, 燃烧后的烟气里仍有一定比例的一氧化碳, 也就是说燃烧反应并不完全, 化学热没有完全释放出来。发生的反应有:



为了避免碳燃烧化学热损失, 工业生产中弥补的方法是将吹风气引入内有格子砖的燃烧蓄热室, 通, 二次空气进一步燃烧, 回收这一部分热量。含有一氧化碳的吹风气燃烧释放出化学热, 热量积蓄在有一定热容量的燃烧蓄热室中, 部分进入废热锅炉回收热量。

2. 水煤气组成分析

实际水煤气制造过程得到的水煤气除了 H_2 和 CO 外, 还含有 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 和 N_2