

壳牌煤气化装置运行总结

崔发科

(河南能源化工集团研究总院有限公司, 郑州 450046)

摘 要 对壳牌煤气化工艺中存在的问题进行了探讨,对合成气冷却器积灰情况进行了分析并提出了解决措施,对原煤的灰熔点、灰黏度进行了分析总结;结合实际运行经验分析了渣口堵渣的原因及其解决措施;对壳牌煤气化污水处理工艺进行改进,解决了汽提塔堵塞的问题。

关键词 壳牌煤气化,积灰,灰黏度,污水处理

Summary of coal gasification operation of Shell

Cui Fake

(Research Institute of Henan Energy and Chemical Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 450046)

Abstract The problems existing in the process of Shell coal gasification technology were discussed, analyzed the situation of ash deposition of synthetic gas cooler and put forward the solutions. The analysis and summary of the ash melting point and viscosity of the raw coal were carried out. Based on the practical operation experience, the reasons and solving measures of slag plugging were analyzed. Shell coal gasification wastewater treatment process was improved to solve the blocking problem of improved stripper.

Key words Shell gasification, ash deposition, ash viscosity, wastewater treatment

由壳牌公司和德国柯柏斯公司共同开发的壳牌粉煤加压气化技术是目前世界上先进的煤气化技术之一,它于 1972 年开始基础研究,1978 年在德国汉堡进行中试,1987 年在美国休士顿建成了投煤量 250~400t/d 的工业示范装置并投入运行。在取得大量的实验数据后,于 1993 年在荷兰德莫电力工厂建设完成日处理煤量为 2000t 的单系列气化装置,该装置所产合成气用于发电,1998 年交付用户使用。

壳牌煤气化技术是国内应用的第一种干煤粉加压气流床气化技术,其广泛应用于合成氨、甲醇等煤的深加工。

目前,国内共有 20 家企业共计 31 套装置采用壳牌煤气化技术,单套最大能力达 3200t/d 投煤量。

1 壳牌煤气化技术特点

壳牌煤气化工艺技术具有以下特点^[1]:

(1)煤种的适应性较为广范,对煤种的适应性较强,可以气化碳化程度较强的烟煤、无烟煤,也可气化碳化程度较弱的褐煤等,同时也可气化多元混合煤种,对原煤灰熔点的要求较宽。

(2)单台炉生产能力相对较大,目前已经投入使用的部分装置日投煤量可达到 2800t 以上。

(3)碳转化率相对其他煤气化工艺较高,由于壳牌煤气化工艺气化炉内操作温度较高,碳基本上可 99% 以上的转化为 CO 或 CO₂。

(4)产品气(CO、CO₂ 与 H₂ 可达 97% 以上)质量好,煤气中尘含量较少,甲烷含量极少。

(5)O₂ 消耗量与水煤浆气化工艺相比,可降低 15%~25%。

(6)运转周期相对较长,壳牌气化炉采用水冷壁结构,正常使用维护量不大,气化炉一般可连续运行 200d 以上,无需设置备用炉。

(7)环境效益好,系统排出的渣及飞灰含碳低,一般在 1% 左右,可作为水泥添加剂和其他建筑材料。气化废水排放量小且容易处理,必须时可实现零排放。

壳牌煤气化过程是在高压(4.0MPa)、高温(1300~1500℃)条件下进行的,合格煤粉、纯氧以及少量中压蒸汽在加压条件下进入气化炉内,在短暂的时间内完成升温、燃烧、还原及转化等一系列物理和化学过程。由于气化炉内温度较高(150℃),在

O₂ 存在的条件下,煤中的碳、挥发分及部分反应产物(H₂ 和 CO 等)先与 O₂ 发生燃烧反应,在 O₂ 消耗完毕后再发生碳与 CO₂、水蒸汽等物质的反应,最终形成以 CO(体积分数 65%左右)、CO₂、N₂(CO₂+N₂ 体积分数在 15%左右)和 H₂(体积分数在 18%左右)为主要成分的粗煤气离开气化炉^[1]。气化炉产生的合成气经过激冷段、输气管、合成气冷却器后,温度降低到 340℃。粉煤在氧化还原反应中,产生大约原煤质量 20%的飞灰随合成气带出气化炉。干法除灰系统就是将合成气冷却器出来的煤气通过陶瓷过滤器过滤,让煤气通过筛孔、飞灰分离出过滤网的分离方法。分离出来的飞灰经降压后,落入飞灰汽提/冷却罐内,采用低压 N₂ 汽提冷却,合格后分离出来的飞灰经降压后,落入飞灰汽提/冷却罐内,采用低压 N₂ 汽提冷却,合格后进入储存罐。

2 壳牌煤气化装置常见问题及解决方案

在壳牌煤气化工艺(废锅流程工艺,下同)运行过程中,普遍存在着合成气冷却器十字支撑积灰、气化炉渣口堵渣、污水处理系统频繁故障等问题。

2.1 合成气冷却器十字支撑积灰及解决措施

合成气冷却器积灰曾是壳牌干粉煤气化工艺流程的通病,是制约煤气化装置长周期运行的一个关键问题,可能导致气化装置运行工况恶化,甚至损坏设备,整个装置被迫停车。

图 1 为龙宇煤化工公司壳牌气化炉过热段前后压差及过热蒸汽温度趋势图。由图可知,过热段前后压差 13PD10077 自开车以来一直上涨,直至停车前的最高值 16.5kPa。过热蒸汽温度 13TI0044 设计温度为 400℃,在开车初期 13TI0044 温度较高,后一直稳定在 330℃左右。对 13PD10077 进行曲线拟合,得出压差和时间的函数关系 $y = 0.8362x + 5.4135$ 。排除其他因素影响,令压差 $y = 25\text{kPa}$,则得出气化炉运行周期约为 23d。合成气冷却器积灰前后的情况见图 2。

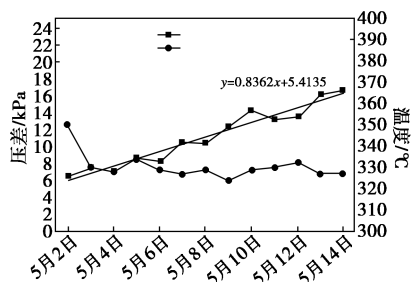


图 1 龙宇煤化工公司壳牌气化炉过热段前后压差及过热蒸汽温度趋势图

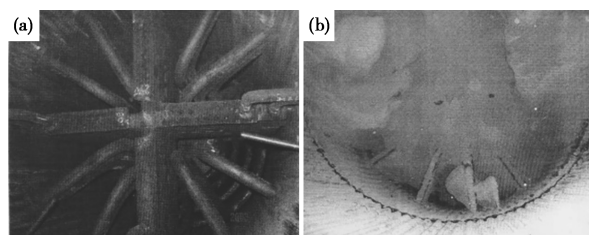


图 2 合成气冷却器十字支撑积灰前后对比图
[(a)积灰前;(b)积灰后]

造成合成气冷却器十字支撑积灰的原因是多方面的,根据现场装置的运行情况分析,主要有以下几点:原煤灰组分中轻质碱金属氧化物含量较多、激冷气流量低、合成气冷却器入口温度测点 13TI0019A/C 的影响及原设计吹灰器效果不好等。

针对合成气冷却器十字支撑积灰的问题,其解决方案主要有以下几个方面:

(1)合理配煤

壳牌煤气化技术对所使用煤种具有一定的选择性。通过反复运行验证,壳牌入炉煤按表 1 参数运行时,效益及工况较好。

表 1 壳牌煤气化工艺用煤指标

项目	指标
灰分/%	10~25
灰熔点(T_4)/℃	1300~1500
灰分中的矿物质:	
硅铝比:	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	>1.8
$(\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$	>2.5
$(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\%$	<3.5
$\text{P}_2\text{O}_5/\%$	<1.5

控制煤质指标的一个重要原因是控制灰黏度,基于灰黏度分析,将相关公式编入 EXCEL 中,通过原煤灰成分能够快速计算原煤灰分在 2Pa·s 及 25Pa·s 时的温度($T_{(2\text{Pa}\cdot\text{s})}$ 和 $T_{(25\text{Pa}\cdot\text{s})}$)。而基于壳牌煤气化正常运行期间灰渣黏度应处于 2~25Pa·s 之间,同样也能够快速预测混煤所需石灰石添加比例,配煤分析见表 2。

(2)降低冷却器入口温度

适当增大激冷气流量,降低合成气冷却器入口温度,但在激冷量增大后应加强对输气管、合成气冷却器管束、飞灰过滤器及湿洗塔性能的核算,防止磨损的发生。

表 2 基于灰渣黏度添加 2.5%石灰石后气化炉操作温度区间

配煤比例	煤种 A	煤种 B	煤种 C	混煤灰 (不含石灰石)
	1	1	1	17.00/%
石灰石比例	2.5			
灰成分分析	煤种 A/ %	煤种 B/ %	煤种 C/ %	混煤灰 (含石灰石)/%
Aad	26.04	10.26	14.69	18.14
SiO ₂	55.28	46.12	49.48	
Al ₂ O ₃	28.04	34.86	23.66	
FeO/Fe ₂ O ₃	4.86	6.76	6.49	
TiO ₂	1.35	2.46	1.38	
P ₂ O ₅	0.13	0.14	0.40	
CaO	6.65	5.43	12.98	
MgO	0.71	0.89	0.69	
Na ₂ O	1.01	2.05	1.58	
K ₂ O	1.39	1.21	0.53	
合计	99.42	99.92	97.19	
$T_{(25\text{Pa}\cdot\text{s})}/^{\circ}\text{C}$	1314.5			
$T_{(2\text{Pa}\cdot\text{s})}/^{\circ}\text{C}$	1558.8			

(3)对原吹灰器进行改造

原过热段入口装有高压吹灰器,但吹灰效果不明显。经过反复实验,对原高压吹灰器进行了一系列改造。首先,将过热段入口处反吹管割下,由此引入一路反吹气至下部盖板新加喷吹管;其次,对原反吹器的冷却水进行处理,保持有水通过同时控制水流量以免影响其他回路;再次,优化高压反吹程序;最后,对过热器部位做喷涂耐磨处理,保护设备减少磨蚀。吹灰器进行改进后,吹灰效果明显加强。

经过上述一系列优化改造,壳牌气化炉的运行周期明显提高,合成气冷却器和积灰问题得以彻底解决,气化炉连续运行 100d 后合成气冷却器入口处的图片见图 3。对比图 2,合成气冷却器入口处和积灰问题完全解决。

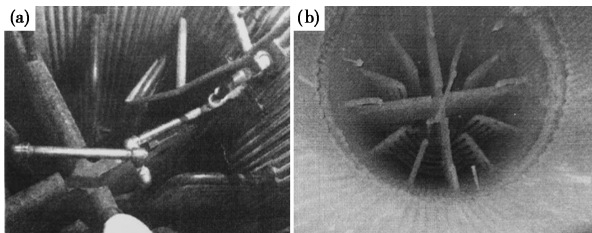


图 3 吹灰器改造及使用效果图
[(a)改造前;(b)改造使用后]

2.2 气化炉渣口堵渣及其解决措施

气化炉内液态渣黏度在 2Pa·s 以下时,液态渣将快速流入渣池中进行冷却,使渣层厚度不断减小,当渣黏度在 25Pa·s 以上时,气化炉内渣层厚度不断增加,造成渣层因重力作用而呈块状脱落。通过对渣黏度在 2Pa·s 与 25Pa·s 时的温度计算发现,两者温度之差小于 250℃尤其是小于 200℃时,气化炉将因温度的波动而出现超温、渣块脱落等问题,结合实际操作经验,气化炉操作温差在液态渣黏度为 25Pa·s 时应为 150℃。通过对以往堵渣情况的分析发现,在气化炉出现大的渣块时,及时调整气化炉操作温度使其处于黏度在 25Pa·s 以上的温度时,均可避免气化炉堵渣情况的发生。

壳牌煤气化工艺的气化温度高,水冷壁上所挂的熔渣导热较差^[2],因此固态渣层与液态熔渣能够在气化炉膜式壁表面达到动态平衡,固态渣与液态渣的共同作用,确保了气化炉膜式壁的安全运行^[3]。由于水冷壁内强制水循环的作用,形成的液层可分为三层,分别为固态液层、过渡层和液态渣层。因此可以利用“以渣抗渣”的原理^[4]使气化装置能够长周期运行。

在气化炉稳定运行时,气化炉内的壁面熔渣流动过程处于一个动态平衡的状态,即同一截面的熔渣温度分布、熔渣厚度、熔渣流动速度分布和熔渣黏度分布等不随时间发生变化。实验结果表明,熔渣的单元排渣量对熔渣厚度影响不大,起主要作用的是熔渣的表面温度,随着表面温度的升高,熔渣表面黏度逐渐降低,渣层也趋于减薄。

通过建立气化炉挂渣模型,计算出具体渣层厚度。并通过渣黏度计算得出气化炉的操作温度应为原煤灰分黏度在 25Pa·s 的温度再增加 150℃,原煤灰分黏度在 25Pa·s 的温度与 2Pa·s 时的温度之差应大于 250℃;气化炉内炉膛的渣层厚度应在 10~25mm 之间,而气化炉炉膛顶部到落渣口处,渣层厚度逐步加厚。

2.3 壳牌煤气化污水处理系统优化措施

壳牌煤气化污水处理工艺在正常的生产过程中主要存在酸性灰浆汽提塔填料堵塞的问题,这会造成系统瘫痪。系统开停车的过程中或者系统大幅波动的情况下,经常造成排渣系统固含量较高,尤其在系统开车时固含量可达 25kg/m³,经酸性灰浆汽提给料泵送至酸性灰浆汽提塔时,造成填料层堵塞、汽提塔底排污水泵进口过滤器堵塞、汽提塔底排污水泵进口管道堵塞,严重影响了污水处理系统的正常

运行。

在系统开停车的过程中进行了以下改造：

滤液循环泵出口配管去酸性灰浆汽提塔，与酸性灰浆汽提给料泵进酸性灰浆汽提塔管口处配三通并增加阀门。酸性灰浆汽提给料泵出口配管去沉降槽。当排渣系统固含量较高（正常运行时也可）时，将排渣系统污水通过酸性灰浆汽提给料泵输送至沉降槽进行沉降，水中所含氨氮成分通过滤液循环泵送至酸性灰浆汽提塔^[5]。污水处理系统工艺改造流程图见图 4。

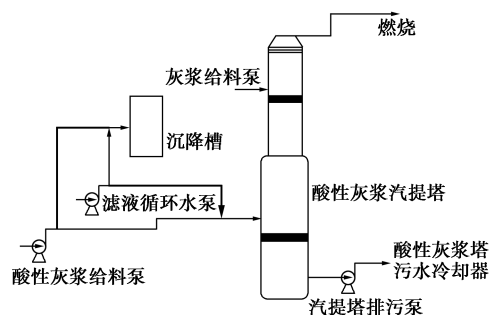


图 4 污水处理系统工艺改造流程图

通过此次改造保证了系统开停车的过程中或者系统大幅波动的情况下污水处理系统的正常运行，减少了填料层的清洗时间及清洗次数。同时减少了

系统开停车过程中或者系统大幅波动的情况下排污水系统污水直接外排的情况，有效保障了环境安全。

3 总结

经过一系列措施的实施和优化改造，并且加强煤质管理、设备管理、操作稳定性管理，对存在的问题进行分析解决，壳牌粉煤加压气化工工艺稳定性得到了改善，壳牌气化炉实现了运行天数突破 200d，连续多年全年累积运行天数突破 330d，达到“安稳长满优”运行。

参考文献

- [1] 李琼玖, 钟贻烈, 廖宗富, 等. 四种煤气化技术及其应用[J]. 河南化工, 2008, 25(3): 5-6.
- [2] Nowok J W, Hurley J P, Stanley D C, et al. Local structure of a lignitic coal ash slag and its effect on viscosity[J]. Energy and Fuels, 1993, 7(6): 1135-1140.
- [3] Eurlings J Th G M, Demkolec B V. Process performance of SCGP at buggenum IGCC[C]. San Francisco, California; Presented at the Gasification Technologies Conference, 1999.
- [4] 郑振安. 浅析 Shell 煤气化技术在化工生产中的应用[J]. 化肥设计, 1998, 36(3): 6-9.
- [5] 侯刘涛. 壳牌煤气化装置污水处理系统技术改造[J]. 化肥设计, 2012, 50(4): 51-52.

收稿日期: 2018-04-13

(上接第 252 页)

有较为稳定的物理和化学性能，其黏度小于 100mPa·s，粘接强度大于 3.0MPa，弹性模量在 100~300MPa 之间。

3 应用效果

2010 年研究成果第一次在广铁集团某高铁线路试验应用，解决 CRTS I 型板式无砟轨道砂浆层离缝“泛白”病害，经 5 年耐久观察试验，未见异常。目前，灌浆材料被广泛应用于上海、沈阳和哈尔滨等铁路局，作为专项整治专用材料，灌浆材料维修后的轨道结构，经动检车测试，整治前后线路数据显示垂加等动检数据更加稳定，保证了轨道结构的平顺性。

4 结论

(1) 通过选择 E51 环氧树脂，对 MMA 进行改性，可以获得粘接强度稳定的改性树脂本体。利用小分子稀释剂 BMA，降低改性树脂本体黏度，可使灌浆材料在体积收缩率达到 14% 时，依然保持高粘接强度。

(2) 以重钙粉为填料，可以降低稀释后灌浆材料的体积收缩率，同时保证材料各方面性能满足技术要求。

(3) 在 5~35℃ 范围内灌浆材料有稳定的黏度，环境适应性强，满足 CRTS I 型板式无砟轨道砂浆层缝隙修复要求，现场应用效果良好。

参考文献

- [1] 李晓, 徐玲玲, 邓敏. MMA 基混凝土修补材料的制备与性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2004, 26(1): 58-62.
- [2] 马占鏢. 甲基丙烯酸酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 19-75.
- [3] 代芳. 甲基丙烯酸甲酯在聚合物混凝土中的应用[J]. 建材技术与应用, 2008(10): 10-11.
- [4] 厉伟光, 徐玲玲, 刘方, 等. MMA 基混凝土修补材料收缩性能的改善[J]. 混凝土, 2005(11): 27-29.
- [5] 梅尔瓦格纳姆 诺埃尔 P. 混凝土结构的修复与保护[M]. 姜迎秋, 许仲梓, 陈小兵, 等译. 天津: 天津大学出版社, 1995, 41-58.
- [6] 付东升, 朱光明, 韩娟妮. 环氧树脂的改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(3): 51-54.

收稿日期: 2017-02-13