

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.014

余 渝, 韩敏芳. 以 CO_2 和 H_2O 为气化剂的煤焦气化模拟[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(1): 54-58, 124.

以 CO_2 和 H_2O 为气化剂的煤焦气化模拟

余 渝, 韩敏芳

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 基于整体煤气化联合循环和燃料电池发电技术, 利用固体氧化物燃料电池产生的高温、高纯度 CO_2 与 H_2O 作为煤焦气化的气化剂, 运用 Aspen Plus 模拟软件平台基于 Gibbs 自由能最小化方法对煤焦的 $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ 共气化反应进行了模拟计算。考察了 O_2 流量、 H_2O 流量、 CO_2 流量、预热温度、操作压力、反应温度对气化反应合成气组成和煤气低位发热量的影响。结果显示: 通过调节 O_2 流量, 得出 O_2 的最佳流量为 20 kg/h, 此时反应温度和合成气低位热值处于最高值; 分别增加水蒸气流量和 CO_2 流量都使反应温度降低, 且使反应活性降低导致合成气低位热值降低, 所以合理控制水蒸气和 CO_2 流量至关重要; 降低操作压力会降低合成气的低位热值, 但相对于物料流量改变, 影响较小; CO_2 预热对煤气低位发热量的影响要小于 O_2 的预热效果。

关键词: H_2O ; CO_2 ; 共气化; Aspen Plus 模拟

中图分类号: TQ54; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2014)01-0054-05

Simulation of coal char gasification using CO_2 and H_2O as gasification agent

YU Yu, HAN Minfang

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Based on integrated gasification combined cycle (IGCC) and fuel cell power generation technologies, taking high purity CO_2 produced by Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and H_2O as gasification agent, discuss coal char gasification under high temperature. Simulate the gasification with Aspen Plus based on the Gibbs free energy minimization method. Investigate the effect of O_2 , CO_2 , vapour flow, pressure, preheating temperature, reaction temperature on synthesis gas composition and net calorific value. The results show that, when the O_2 flow is 20 kg/h, the reaction temperature and net calorific value of synthesis gas is the best. The reaction activity decrease with the increase of vapour and CO_2 flow, that leads to lower net calorific value. The decrease of pressure would lead to the same result, while its influence is less than the gas flow. O_2 preheating has more effects on net calorific value than CO_2 preheating.

Key words: H_2O ; CO_2 ; co-gasification; Aspen Plus simulation

收稿日期: 2013-12-19 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2012CB215404; 2012CB215406)

作者简介: 余 渝(1989—), 女, 重庆人, 主要从事燃料电池方面的研究。E-mail: ziransuixin@gmail.com。通讯作者: 韩敏芳(1967—), 女, 教授, 博士生导师, 长江学者。E-mail: hanminfang@sina.com

0 引言

随着能源消费的高速增长,近年来出现了化石能源供应短缺、原油劣质化和全球气候变暖的趋势。由于化石燃料的长期大量使用,尤其是 CO₂ 排放,引发温室效应,造成了严重的环境问题。煤炭是世界储量最丰富的化石燃料,近期依然是中国能源的主力,但煤炭的主要利用方式会产生大量 CO₂,所以 CO₂ 减排依旧是燃煤利用需要重点解决的问题^[1-3]。整体气化燃料电池联合循环零排放发电是将整体式煤气化循环技术和先进燃料电池技术有机耦合的先进能源动力系统,比普通洁净煤电发电技术提高发电效率 10%^[4-5],能很好地解决燃煤大量排放 CO₂ 产生的环境污染问题。整体气化燃料电池联合循环系统(IGFC)产生的高浓度 CO₂ 可作为煤焦气化的气化剂重复利用,同时燃料电池运行温度高,尾气余热也可进行回收利用,提高了系统运行效率^[6-7]。

目前,煤气化使用的气化剂一般是空气/富氧空气+水蒸气。根据固体氧化物燃料电池(SOFC)对煤气的要求,通过在气化剂中用 CO₂ 取代水蒸气或部分取代水蒸气,减少水蒸气用量,增加煤气中 CO 含量,产出 SOFC 所需燃料气通入燃料电场中^[8-9]。这一措施不仅可以提高燃煤的利用效率,减少中外部能量的供给,还可提高 IGFC 的效率,实现 CO₂ 减排,甚至零排放。

Aspen Plus 是一款通用的化工过程模拟、优化与设计软件,近年来广泛应用于煤和生物质燃烧、气化等领域。汪洋等^[10]采用 Gibbs 自由能最小化方法研究了高温高压下的气化炉模型,并取得了较好结果。本文采用 Aspen Plus 7.2 模拟软件,基于 Gibbs 自由能最小化法建立气化模块,模拟了燃煤 CO₂-H₂O 共气化反应过程。主要分析了气化产物和煤气热值的影响因素,以便得到气化反应特性,为整体气化燃料电池联合循环零排放发电研究等系统的燃料供应和系统设计提供参考。

1 模型的建立

考虑到 Aspen Plus 模拟的适用性,需作如下假设:①反应模块运行状态稳定,不受时间约束;②整个模拟过程中不存在压力损失,无压降;③气化剂与物料瞬间完全均匀混合,无浓度差;④气化反应

炉内温度分布均匀,无梯度;⑤气化反应中,H,O,N,S 都转变为气相;⑥燃煤中的灰分为惰性物质,不参与反应;⑦所有气相反应在 Gibbs 最小自由能控制下快速达到平衡^[10-11]。

采用 Aspen Plus 现有的单元操作模块模拟煤气化整个过程。图 1 为 Aspen Plus 模拟流程。煤气化过程由裂解、气化、除尘 3 个模块组成。整个气化过程包含 5 股物流,2 股热流。煤焦直接进入裂解单元,采用 RYIELD 反应模块进行模拟裂解过程,该过程由 Aspen Plus 内嵌的 Fortran 程序控制收率,将燃煤裂解为单元素分子和灰分,并将裂解热导入 RGIBBS 模块,裂解后的物料导入由 Gibbs 最小自由能控制的 RGIBBS 模块中,以 CO₂+H₂O+O₂ 作为气化剂进行气化模拟计算,得到气化产品,气化产品在 SSPLIT 气固分离单元中进行合成气与灰分的分离。

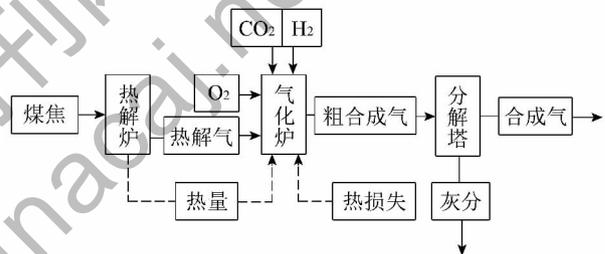


图 1 Aspen Plus 模拟流程

2 结果与分析

代正华等^[10,12]在 RYIELD 模块和 SSPLIT 模块的各自性能理论上进行模拟实验,表明该模块的操作参数对整个模拟流程的结果影响不大,甚至没有影响。SSPLIT 模块的运行参数直接取决于 RGIBBS 模块运行的相应模拟参数。因此为 RYIELD 模块设定了 400 °C 的操作温度和 4 × 10⁵ Pa 的操作压力,燃煤的进料速度为 21.59 kg/h,用以考察 RGIBBS 模块中运行压力、温度、气化剂流量及成分等因素对煤料的 CO₂-H₂O 共气化的影响。

2.1 O₂ 流量对气化反应的影响

给定 RGIBBS 模块的运行参数是 3 MPa。氧煤比是影响气化反应的关键因素,耗氧量是评价气化过程的主要经济指标。为确保反应不受其他因素变化的影响,保持煤料的进料量和其他参数不变,通过调节 O₂ 流量来调节氧煤比,考察了 O₂ 流量为 10~40 kg/h 时对气化反应的影响。通常情况下,氧煤比为 1:1,如果 O₂ 用量较高,部分碳将转化为

合成气中无效成分的 CO_2 [13]。图 2 为 O_2 流量对合成气组成和反应温度的影响。由图 2 可以看出,随着 O_2 流量的增加,燃烧反应加剧;由于燃烧充分,气化炉内温度不断升高,有利于 CO_2 的还原和水蒸气的分解,使 CO 含量增加, CO_2 含量减少;当 O_2 流量达到 20 kg/h 时,此时 CO 含量最高, CO_2 含量最低;当超过 20 kg/h 时, CO 转变为 CO_2 , H_2 转变为水蒸气,增加了煤气中的无用成分,同时燃烧加剧,反应温度迅速升高,所需设备的要求升高,增加了成本。

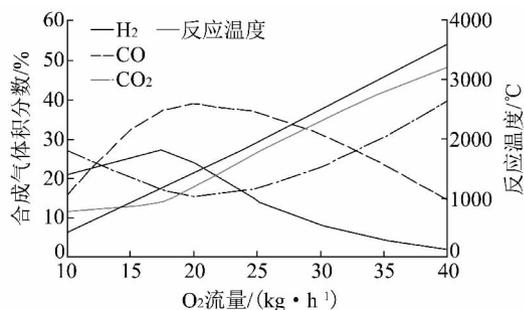


图 2 O_2 流量对合成气组成和反应温度的影响

合成气的低位发热量是指标准状态下,单位体积气体中的可燃物完全燃烧所放出的热量,气化所得气体燃料的低位发热量计算式为 [14]

$$\text{LHV} = 126\text{CO} + 108\text{H}_2 + 359\text{CH}_4 + 665\text{C}_n\text{H}_m \quad (1)$$

式中, LHV 为气体低位发热量, kJ/m^3 ; CO , H_2 , CH_4 , C_nH_m 分别为 CO , H_2 , CH_4 及 C_nH_m 的体积分数, %。

图 3 为 O_2 流量对合成气低位发热量的影响。

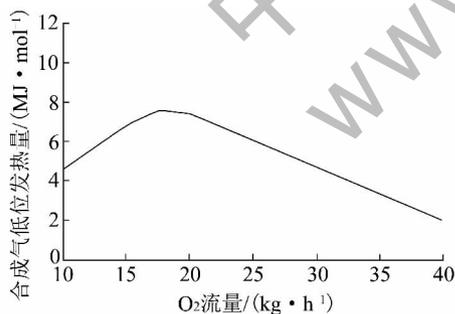


图 3 O_2 流量对合成气低位发热量的影响

由图 3 可以看出, O_2 流量在 $10 \sim 40 \text{ kg/h}$ 内不断增加,煤气低位发热量呈现先增加后减小的趋势。图 2 中随着 CO 含量的增加,煤气的低位发热量相应增加;当 O_2 流量超过转折点 20 kg/h 后,随着 CO_2 及水蒸气的生成以及 CO 含量的减少,改变了合成气的有效组成,直接影响到煤气低位发热量;同时由于 H_2 相对于 CO 含量较少,所以 CO 含量对煤气低位发热量的影响占主导地位,煤气的低

位发热量的变化与 CO 含量变化保持相同趋势。

2.2 水蒸气流量对气化反应的影响

保证气化模块中其他参数不变,使 H_2O 流量在 $1 \sim 3 \text{ kg/h}$ 变化,考察 H_2O 流量对气化反应的影响。图 4 为 H_2O 流量对合成气组成和反应温度的影响。随着 H_2O 流量的增加,需要更多的热量气化 H_2O ,同时煤料和水蒸气反应会吸收大量热量,气化炉内的运行温度大幅下降。由于反应体系的热量降低,也在一定程度上影响并抑制了生成 CO 的强吸热反应,则气化生成气中 CO 含量减少,而 CO_2 含量增加。表达式为 [11]

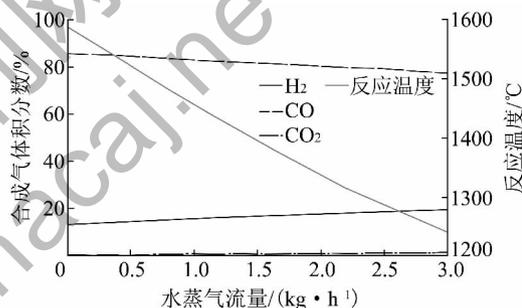
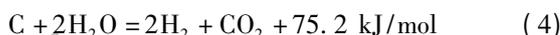
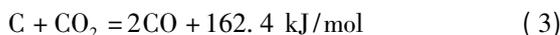


图 4 水蒸气流量对合成气组分及反应温度的影响

图 5 为水蒸气流量对合成气低位发热量的影响。由图 5 可以看出,随着 H_2O 流量的增加,煤气低位发热量呈下降趋势, H_2O 流量增加导致温度下降,在一定程度上抑制了 CO 的生成,在温度降低和 H_2O 浓度增加的共同影响下, CO 有小幅降低,但同时这两个因素促进了水煤气反应的进行,使 H_2 含量增加,部分弥补了由于 CO 减少造成的煤气低位发热量的降低。但是 CO 含量变化仍然主导煤气低位发热量的变化趋势,所以煤气低位发热量依旧呈下降趋势。

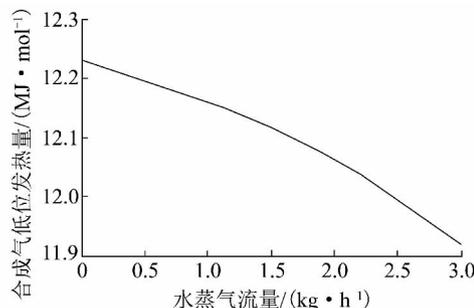


图 5 水蒸气流量对合成气低位发热量的影响

2.3 CO₂ 流量对气化反应的影响

通过控制 CO₂ 流量为 0 ~ 5 kg/h, 考察其对气化反应的影响。图 6 为 CO₂ 流量对合成气组成和反应温度的影响。由图 6 可以看出, 随着 CO₂ 流量的增加, 气化炉内的温度大幅降低。导致气化炉内温度降低的主要原因有: CO₂ 流量的增加促进了 CO₂ 的还原反应, 该反应是强吸热反应; 同时降低了气化剂与煤焦反应的有效浓度, 减缓了强放热的气化反应。由于气化炉内反应温度大幅降低, 抑制了 Boudouard 反应; 同时 CO₂ 流量不断增加, 促进 Boudouard 反应, 两者的影响效果达到了一种平衡, 所以 CO 含量几乎保持不变。气化炉内的运行温度降低, 抑制了强吸热的水蒸气分解反应, 促进水煤气反应的进行, 但是相对于水蒸气的分解反应, 其影响程度还较小, 所以合成气中 H₂ 成分的主要影响因素还是水蒸气的分解反应, 所以 H₂ 含量降低。

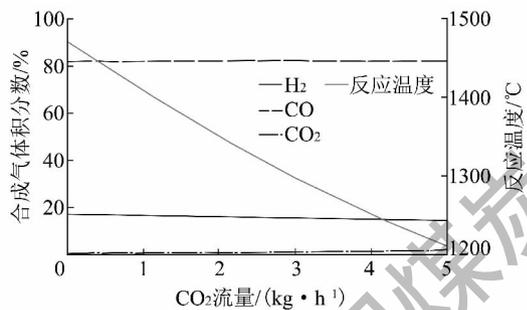


图 6 CO₂ 流量对合成气组成和反应温度的影响

图 7 为 CO₂ 流量对合成气低位发热量的影响。由图 7 可以看出, 随着 CO₂ 流量的增加, 合成气的低位发热量随之减少, 但是减少幅度不大, 主要是随着 CO₂ 流量的增加, CO 含量几乎没有变化, 所以 H₂ 含量直接影响合成气的低位发热量。以水蒸气分解反应为主要影响因素, 在水煤气反应和水蒸气分解反应的共同影响下, H₂ 含量略微降低, 所以合成气的低位发热量有小幅下降。

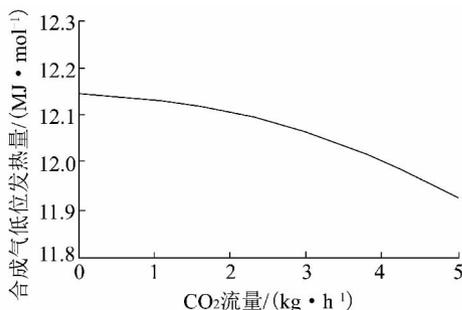


图 7 CO₂ 流量对合成气低位发热量的影响

2.4 反应压力对气化反应的影响

保持其他参数不变, 仅改变操作压力进行模拟

余 渝等: 以 CO₂ 和 H₂O 为气化剂的煤焦气化模拟

计算, 考察操作压力对气化反应过程的影响。由图 8 可以看出, 由于气化反应的运行温度较高, 操作压力的变化对合成气中气体组成没有明显影响, 但在实际操作过程中可以通过提高气化压力来提高单位时间内的产量进而提高产能^[15]。图 9 为操作压力对合成气低位发热量的影响。由图 9 可知, 由于合成气中主要有效成分的变化几乎为 0, 合成气的低位发热量有小幅度下降。

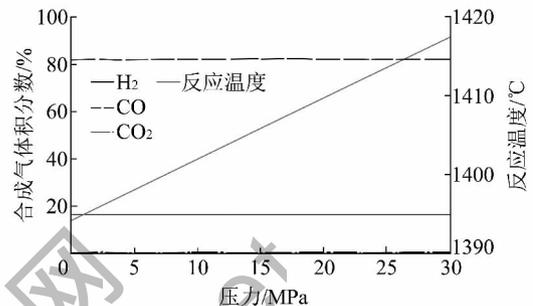


图 8 压力对合成气组成和反应温度的影响

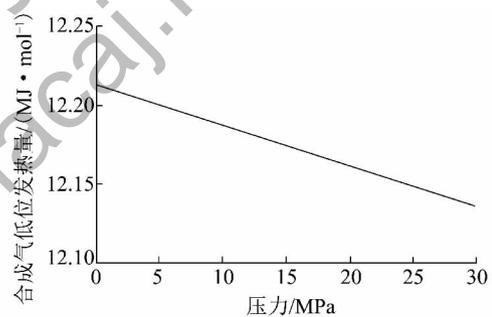


图 9 压力对合成气低位发热量的影响

2.5 气化剂的预热温度对气化反应的影响

2.5.1 O₂ 预热温度对气化反应的影响

图 10 为 O₂ 预热温度对反应温度和合成气低位发热量的影响。

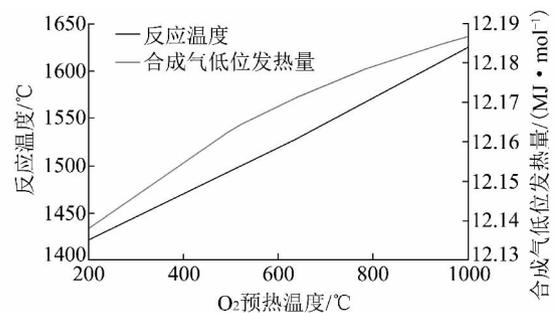


图 10 O₂ 预热温度对反应温度和合成气低位发热量的影响

由图 10 可知, 提前预热气化剂可提高合成气的低位发热量。O₂ 的预热温度从 200 °C 提高到 1000 °C, 合成气的低位发热量提高了 0.0503 MJ/mol。

2.5.2 CO₂ 预热温度对气化反应的影响

图 11 为 CO₂ 预热温度对反应温度和合成气低位发热量的影响。由图 11 可知,CO₂ 预热温度从 300 °C 提高到 1000 °C,合成气低位发热量仅提高了 0.0042 MJ/mol。CO₂ 的比热容大,预热需要消耗大量热量,若消耗大量热量来提高 CO₂ 温度,煤气的低位发热量提高却并不明显,则需合理设置 CO₂ 的预热温度及考虑其有效性。

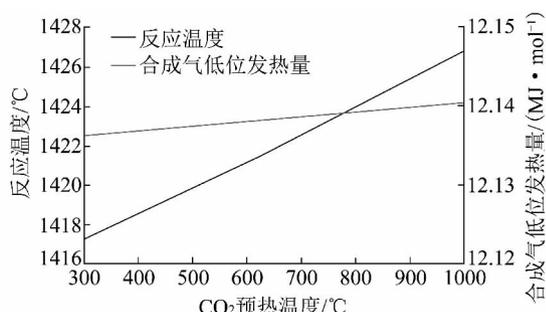


图 11 CO₂ 预热温度对反应温度和合成气低位发热量的影响

2.6 反应温度对气化反应的影响

通过引入热损失这一参数来表征气化温度对气化反应过程的影响,主要考察了热损失变化对气化合成气组成和反应温度的影响^[5]。由图 12 可以看出,随着热损失的增加,反应温度大幅度降低,气化反应的操作温度是气化反应的主要影响因素,反应温度的降低促进了 Boudouard 反应和弱吸热的水煤气反应的进行,同时减缓了强吸热的水蒸气分解反应,所以 CO 含量减少,CO₂ 含量增加。在反应温度的影响下,H₂ 含量呈减少趋势。

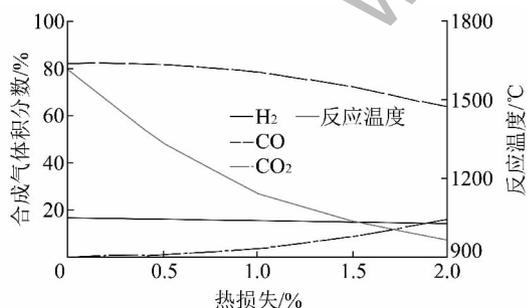


图 12 气化炉热损失对合成气组成和反应温度的影响

图 13 为气化炉热损失对合成气低位发热量的影响。由图 13 可以看出,随着热损失的增加,气化反应温度急剧下降,气化合成气中的有效组分 CO 和 H₂ 含量减少,无效成分 CO₂ 含量增加,所以合成气的低位发热量呈明显下降趋势。

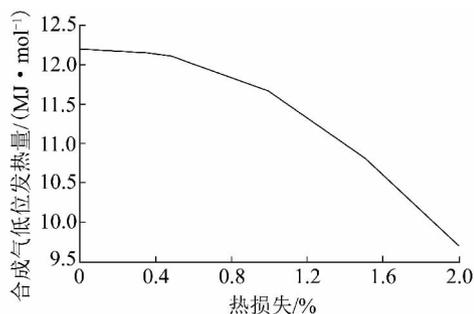


图 13 气化炉热损失对合成气低位发热量的影响

3 结 论

1) 模拟计算结果表明,O₂,H₂O,CO₂ 流量和反应温度对燃煤 H₂O - CO₂ 共气化反应有很大影响,反应物浓度和反应温度是影响共气化反应的关键因素。模拟结果对燃煤 H₂O - CO₂ 共气化实际运行具有理论指导意义。

2) 利用固体氧化物燃料电池的高温排气作为 H₂O - CO₂ 共气化气化剂,同时将余热进行回收利用,提高了能量利用效率,实现了固体氧化物燃料电池 CO₂ 近零排放。

3) Aspen Plus 模拟运行结果与实际数据较吻合,但实际运行中气化反应还与其他因素有关,如反应温度分布、压降等,因此本文建立的气化模型还需进一步完善。

参考文献:

- [1] 许红星. 我国能源利用现状与对策 [J]. 中外能源, 2010, 15(1): 3 - 14.
- [2] 周金豪, 陈雪莉, 郭强, 等. 基于 ASPEN PLUS 模拟生物质与煤气流床共气化工艺 [J]. 太阳能学报, 2010, 31(9): 1112 - 1116.
- [3] 高林. 煤基化工 - 动力多联产系统开拓研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所), 2005: 6 - 10.
- [4] 张海燕, 钟志强, 蒋安众, 等. 燃煤的燃料电池联合循环发电系统拟定和热效率分析 [J]. 锅炉技术, 2001, 32(2): 7 - 13, 27.
- [5] 田文英, 许丽, 李元姣, 等. 整体煤气化固体氧化物燃料电池混合发电循环的性能分析 [J]. 华东电力, 2012, 40(9): 1639 - 1641.
- [6] 彭苏萍, 韩敏芳. 煤基/碳基固体氧化物燃料电池技术发展前沿 [J]. 自然杂志, 2009, 31(4): 187 - 192.

(下转第 124 页)

式中 k 为换热系数, $W/(m^2 \cdot K)$ 。

油箱内导热油与油箱内壁呈自然对流换热, 由文献[10]可得, 油箱内壁和导热油的换热系数取 $h_1 = 1500 W/(m^2 \cdot K)$ 。油箱外壁与室外环境的热传递包含了对流和辐射, 实际换热系数可以表示为 $H_2 = h_k + h_s$, h_k 是对流中的换热系数, h_s 是辐射中的换热系数^[11]。当物体与周围环境温度处于热平衡时, 辐射换热量为零^[12]。空气与钢板的实际换热系数大致在 $10 \sim 30 W/(m^2 \cdot K)$, 考虑刮风等强制对流条件, 油箱与室外空气的换热系数取 $h_2 = 30 W/(m^2 \cdot K)$ 。油箱壁钢板厚度 $\delta = 0.004 m$, Q235 的热传导系数取 $\lambda = 60 W/(m \cdot K)$, 则油箱散热的传热系数为

$$k = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{h_2}} = 29.35 W/(m^2 \cdot K) \quad (10)$$

扇形闸门的半径 $R = 827 mm$, 其宽度 $b = 800 mm$, 闸门弧度的中心角 $\alpha = 60^\circ$, 则闸板的面积 $A_1 = R\alpha b = 0.692 m^2$, 油箱侧面宽度定为 $50 mm$, 则加热油箱四边面积 $A_2 = 0.170 m^2$, 于是得到加热油箱散热面积 $A = A_1 + A_2 = 0.862 m^2$ 。选煤厂冬季最寒冷的时候气温可降到 $-25^\circ C$, 因此加热油箱内部与室外环境的温差 $\Delta t = 40 K$ 。则加热油箱散热功率为

$$\phi = Ak\Delta t = 1012 W$$

即所选取的加热棒功率为 $1012 W$ 。经查询产品规格发现, 功率为 $1 kW$ 的加热棒为常规型号, 性能稳定, 可靠性高, 所以加热棒功率最终确定为 $1 kW$ 。

3 结 语

加热油箱投入使用后, 现场环境温度已下降到

(上接第 58 页)

- [7] 卢立宁, 李素芬, 沈胜强, 等. 固体氧化物燃料电池与燃气轮机联合发电系统模拟研究[J]. 热能动力工程, 2004, 19(4): 358-362.
- [8] 沙兴中, 周中一. 高温煤气净化研究[J]. 煤气与热力, 2002, 22(1): 54-59.
- [9] 戢绪国, 张翠清, 徐春霞, 等. CO_2 (或部分替代水蒸气) 作气化剂的应用与技术研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(2): 52-54.
- [10] 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.

$-10^\circ C$ 左右, 中煤和矸石仓下油箱内部温度显示分别为 $26^\circ C$ 和 $30^\circ C$, 与计算基本吻合。该加热装置价格低廉, 性能稳定, 排除了重介选煤工艺设计中闸门由于结冰而无法打开的难题。

参考文献:

- [1] 霍延新. 平岗洗煤厂降低介耗的途径[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(5): 109-111.
- [2] 王新文, 孙海洋, 余训天, 等. 中国选煤厂脱介筛的应用现状[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 10-13.
- [3] 严明霞, 刘立, 石博强. 上开式扇形闸门箕斗卸载曲轨的动态受力分析[J]. 煤炭学报, 2006, 31(3): 391-395.
- [4] 高伟, 刘磊, 乔鹏, 等. 泉店选煤厂工艺系统的改造[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 34-37.
- [5] 谢浩, 张忠孝, 李振中, 等. IGCC 常规岛系统优化设计研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(6): 30-31.
- [6] 王丽俐, 何伯述, 魏国强. 煤加氢气化的化学热力学模型预测[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 45-48.
- [7] 杨扬, 宁哲, 谢克强, 等. 湿法冶金提纯废弃焦粉的热力学研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 85-87.
- [8] 孙晋涛. 硅酸盐工业热工基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2003.
- [9] 吴树森. 材料加工冶金传输原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 6-10.
- [10] 关涛, 刘晓燕, 彭志刚. 导热油管内强制对流换热系数的计算[J]. 工业锅炉, 2002(6): 9-11.
- [11] 李旭红. 高承载能力减速器温度场及散热系数的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2003: 20-22.
- [12] 杨世铭. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [11] 林良生, 赵长遂. 天然焦- H_2O 气化反应 Aspen Plus 模拟研究[J]. 热能动力工程, 2012, 27(3): 355-360.
- [12] 代正华, 龚欣, 王辅臣, 等. 气流床粉煤气化的 Gibbs 自由能最小化模拟[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 129-133.
- [13] 宋志春, 鲍卫仁, 常丽萍, 等. 气流床粉煤气化性能模拟分析[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(3): 39-43.
- [14] 张小桃, 黄明华, 王爱军, 等. 玉米秸秆气化特性研究[J]. 华北水利水电学院学报, 2011, 32(1): 46-49.
- [15] 张宗飞, 汤连英, 吕庆元, 等. 基于 Aspen Plus 的粉煤气化模拟[J]. 化肥设计, 2008, 46(3): 14-18, 26.