

低灰熔融性神华煤干煤粉气化

吴秀章, 吴国祥, 赵宗凯

(中国神华煤制油化工有限公司 北京 100011)

摘要: 神华煤具有灰分低、硫含量低、挥发分高、发热量高、水含量高的特点,但灰熔融性低于 1200 ℃。采用 Shell 气化炉加工低灰熔融性神华煤时,出现了气化炉膜式水冷壁不挂渣,合成气冷却器结垢严重,干合成气飞灰过滤器滤芯频繁断裂,碳转化率低,CO 变换催化剂失活等问题。通过在气化原料煤中掺混 10% 左右的高灰分、高灰熔融性的神华乌海高硫煤,使混合原料煤的灰熔融性高于 1250 ℃。配煤后彻底解决了上述问题,装置运行良好。

关键词: 干煤粉; 气化; 低灰熔融性; 神华煤; 配煤

中图分类号: TD92; TQ546

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)04-0044-05

Gasification of Shenhua coal with low ash fusibility

WU Xiu-zhang, WU Guo-xiang, ZHAO Zong-kai

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Beijing 100011, China)

Abstract: Shenhua coal has lots of advantages such as low ash and sulphur content, high volatile matter, calorific capacity, water content, but its ash fusibility is below 1200 ℃. When treating Shenhua coal with Shell gasifier membrane water wall of gasifier doesn't hang slag, synthesis gas cooler scales seriously, filter element filtering flying ash of dry synthesis gas fractures frequently, the carbon conversion is low, catalyst for carbon dioxide conversion is inactivated. By mixing 10 percent high ash and ash fusibility Shenhua Wuhai high-sulfur coal, increase the ash fusibility of mixed raw coal to be above 1250 ℃. This method resolves the above issues.

Key words: dry pulverized coal; gasification; low ash fusibility; Shenhua coal; coal blending

Shell 干煤粉气化工序是典型的气流床煤气化技术。神华煤直接液化项目的煤制氢项目采用 2 台 Shell 干煤粉气化装置,原料煤是一种低灰熔融性煤,在运行初期低灰熔融性神华煤的实际气化效果并不理想。本文分析了气化效果不理想的原因,并提出了相关的解决措施,同时还对配煤措施的实际应用效果进行了论述。

1 Shell 干煤粉气化工序

1.1 工艺流程

Shell 干煤粉气化工序使用煤粉为气化原料,利用纯氧和水蒸汽为气化剂。气化产生的合成气可以作为制氢、合成氨及甲醇合成等的原料。气化工序主要包括 8 个单元系统:磨煤干燥、粉煤加压及输送、气

收稿日期: 2012-04-12 责任编辑: 宫在芹

作者简介: 吴秀章(1966—)男,山东淄博人,博士,教授级高级工程师,现任神华集团有限责任公司副总工程师兼中国神华煤制油化工有限公司董事长,主要从事石油炼制、石油化工、煤制油、煤化工的技术管理工作。

引用格式: 吴秀章, 吴国祥, 赵宗凯. 低灰熔融性神华煤干煤粉气化[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(4): 44-48.

化及合成气冷却、除渣、除灰、湿洗、废水汽提及澄清、公用工程。Shell 干煤粉气化工艺流程如图 1 所示。

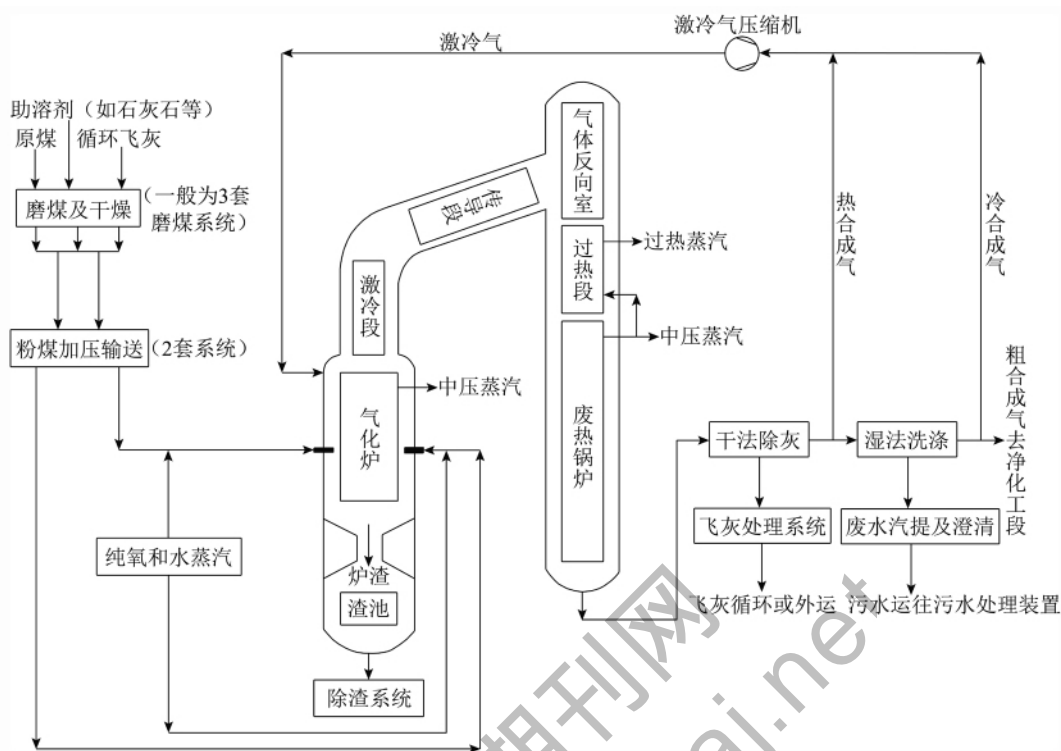


图 1 Shell 干煤粉气化工艺流程

1.2 工艺特点

(1) 粉煤密相输送是 Shell 干煤粉气化的关键技术之一，目的是通过携带介质将干粉煤以流体的形式均匀输送到气化炉的煤烧嘴头部。

(2) 气化炉采用多重对置式煤烧嘴，不仅可以有效保护煤烧嘴，防止其发生偏烧而损坏，而且可以更加灵活地调整负荷，使其在 40%~100% 范围内变化^[1]。

(3) 煤烧嘴的设计使用寿命为 8000 h 以上，通过示范装置的实际验证，煤烧嘴的实际使用寿命可达到 16000 h 以上。

(4) 采用膜式水冷壁替代耐火砖衬里，不仅延长了气化炉的开工周期，而且可以副产中压蒸汽，提高了装置的整体能量利用率。

(5) 采用废锅流程替代激冷流程，可以有效提高气化炉热效率，废锅流程则以副产蒸汽的形式回收了原煤中约 20% 以上的能量，总热效率可达到 98% 以上。

(6) 与水煤浆等湿法进料工艺相比，Shell 干煤粉气化的氧耗、煤耗低 20% 左右，其冷煤气效率可以达到 80%~83%。

(7) 煤在高温下气化为合成气，液态排渣产生的玻璃状炉渣为惰性物质，为良好的铺路材料及水泥掺混料。干法过滤后得到的飞灰也是良好的水泥添加剂。气化废水经汽提及澄清后再送往下游污水处理系统进一步处理并回用。

(8) 采用大量的复杂控制系统实现装置操作控制的自动化，减轻了操作人员的负担。在 Shell 干煤粉气化工序中，包含有 22 个顺序控制程序，25 个复杂控制回路，15 个 ESD 紧急停车大联锁及上百个 DCS 安全保护联锁。

2 神华煤性质

表 1 和表 2 分别为神华低灰熔融性煤的工业分析和元素分析^[2-3]。

表 1 神华低灰熔融性煤工业分析

$M_{ar}/\%$	$A_{ar}/\%$	$V_{ar}/\%$	$FC_{ar}/\%$	$Q_{net,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$
13.40	7.66	29.95	49.00	25.05

表 2 神华低灰熔融性煤元素分析

$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(O_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(S_{daf})$	$\omega(Cl_{daf})$
80.720	4.830	12.870	1.030	0.450	0.014

由表 1 和表 2 可以看出神华煤是一种低灰分、高挥发分、高发热量、水分含量较高、硫氯氮磷等组分含量较低的烟煤。低灰分使其很难在 Shell 干煤粉气化炉膜式水冷壁上挂渣,而高挥发分则使煤较易发生自燃,水分含量高表明该煤种较难干燥。表 3 为气化原料煤的灰分组成及灰熔融性。

表 3 神华煤的灰分组成及灰熔融性

项目	数值
$\omega(\text{SiO}_2) / \%$	40.58
$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) / \%$	13.20
$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$	8.71
$\omega(\text{CaO}) / \%$	24.33
$\omega(\text{K}_2\text{O}) / \%$	1.14
$\omega(\text{Na}_2\text{O}) / \%$	1.60
$\omega(\text{MgO}) / \%$	1.52
$\omega(\text{TiO}_2) / \%$	0.78
$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) / \%$	0.02
$\omega(\text{SO}_3) / \%$	5.60
变形温度(DT) / °C	1090
软化温度(ST) / °C	1100
半球温度(HT) / °C	1110
流动温度(FT) / °C	1230

尽管神华煤的灰分较低,但其中的碱金属氧化物(Na_2O , K_2O)、碱土金属(CaO , MgO)含量较高,导致神华煤的灰熔融性只有 1200 °C 左右,不能满足 Shell 干煤粉气化工艺灰熔融性 1250 ~ 1550 °C 的要求。另外高含量的碱金属及碱土金属,还容易使合成气冷却器结垢严重,影响换热效果,使合成气冷却器出口温度持续偏高。

3 Shell 气化炉加工低灰熔融性神华煤状况

3.1 单一低灰熔融性神华煤开车情况

神华 Shell 煤气化装置使用原设计低灰熔融性神华煤时,装置共开停车 11 次,每次运行时间都较短,最长的一次也只有 19 d。装置运行负荷较低,平均仅为 60.18%。表 4 为神华煤制氢装置配煤前期运行情况。由表 4 可以看出,运行在线率虽呈逐渐升高的趋势,但装置运行经济性较差。大部分的停车事故是由原料煤的灰熔融性较低造成的。因此使用单一低灰熔融性神华煤时,气化装置存在的问题较多,无法实现气化装置的长周期连续稳定运行。

表 4 神华煤制氢装置配煤前期运行情况

开车日期	停车日期	运行时间/h	运行在线率/%
2008-04-29	2008-04-30	5.83	9.69
2008-05-02	2008-05-02	1.93	12.00
2008-05-02	2008-05-07	104.70	9.10
2008-06-20	2008-06-24	104.88	14.21
2008-07-02	2008-07-08	146.03	18.51
2008-07-20	2008-08-06	407.10	32.42
2008-08-07	2008-08-23	399.50	42.02
2008-08-24	2008-08-27	95.43	43.72
2008-08-28	2008-09-16	455.84	50.15
2008-09-20	2008-09-23	90.38	42.50
2008-10-24	2008-11-02	209.98	41.10

3.2 主要问题及原因分析

3.2.1 气化炉膜式水冷壁上无法顺利挂渣

无法挂渣或挂渣很少导致 Shell 干煤粉气化工艺重要原理之一的“以渣抗渣”无法实现。这样 Shell 干煤粉气化炉内件直接承受炉内高温热冲击及高速合成气流的冲刷磨蚀,膜式水冷壁上销钉会逐渐磨损,耐火材料也会因此而脱落,气化炉内件的使用寿命大大缩短。

3.2.2 合成气冷却器结垢严重

合成气冷却器出口温度设计值为 340 °C,联锁跳车值为 380 °C,在神华煤制氢装置前期加工单一低灰熔融性神华煤阶段,合成气冷却器出口温度最高时超过了 400 °C,主要是因为冷却器结垢严重,使换热效率降低。合成气冷却器出口温度偏高也影响了下游装置的安全运行。

3.2.3 干合成气飞灰过滤器滤芯频繁断裂

表 4 所列的 11 次开停车中有 2 次是因为干合成气飞灰过滤器的陶瓷滤芯断裂导致的。飞灰过滤器滤芯断裂后,飞灰直接进入后续单元,堵塞湿洗塔顶部喷淋分布管、湿洗塔入口文丘里洗涤器,湿洗塔内鲍尔环填料也会严重结垢,使气化系统无法继续运行。

3.2.4 粉煤布袋过滤器频繁着火

由于低灰熔融性神华煤的挥发分高达 30%,而挥发分中部分物质的燃点较低,因此低灰熔融性神华煤非常容易自燃。即使在常温下,长时间暴露在空气中也可以自燃。在加工低灰熔融性神华煤单一煤种时,粉煤布袋过滤器中的布袋就因为其中的粉煤自燃而频繁烧坏,使得布袋过滤器中的粉煤直接

泄漏到周围大气中危及气化装置的安全平稳运行。

3.2.5 气化炉碳转化率偏低

Shell 干煤粉气化工工艺的设计碳转化率高达 99% 以上,而在神华煤制氢装置前期加工低灰熔融性神华煤单一煤种阶段,实际碳转化率只有 87.3% 左右,这与低灰熔融性神华煤的煤质特性密切相关。气化炉碳转化率偏低导致 2 种结果:一是使气化炉所产炉渣中渣末量增多;二是气化炉所产飞灰中的碳含量增加,远高于设计的 5%。图 2 为单一神华煤气化所产炉渣和飞灰外观。

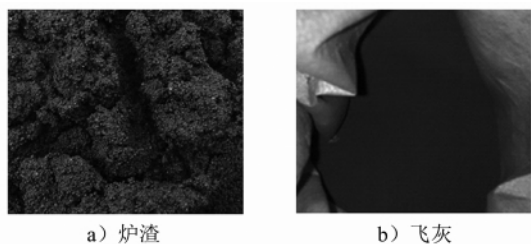


图 2 单一低灰熔融性神华煤气化所产炉渣和飞灰

3.2.6 过热蒸汽温度低

Shell 粉煤气化工艺的显著特点就是可副产高品质过热蒸汽。在使用低灰熔融性神华煤单一煤种进行气化时,副产过热蒸汽温度只有 300 ℃ 左右,远低于设计的 405 ℃,造成副产蒸汽无法按原设计用途使用。

3.2.7 耐硫变换催化剂活性降低

神华煤制氢装置配套耐硫变换实现合成气中 CO 的转换,耐硫变换所使用的催化剂必须有足量的 H₂S 才能维持其活性;但低灰熔融性神华煤中的 S 含量非常低,所以单独使用低灰熔融性神华煤进行气化时,无法保持耐硫变换催化剂的活性。

3.2.8 废水预处理系统负荷大

在用低灰熔融性神华煤进行气化时,Shell 干煤粉气化装置的实际污水排放量为 32.5 t/h,远超过 17.1 t/h 的设计污水处理能力。产生这种现象的主要原因是气化炉碳转化率低,所产渣末含量大幅增加,为了维持渣水系统及湿洗系统的平稳运行,需要使用大量的新鲜水及工艺水,增加了污水处理系统的负荷。

4 解决措施及应用效果

4.1 配煤代替单一煤种

通过分析发现,Shell 干煤粉气化装置加工单一

低灰熔融性神华煤的实际运行效果不理想,装置很难长周期连续稳定运行。结合国内其它厂家的相关经验^[4-6],采取配煤措施解决诸多运行问题。最终选用神华乌海的一种高硫煤作为混配对象。乌海高硫煤是一种高灰分、高灰熔融性、高硫含量的煤种,通过计算得出,在低灰熔融性神华煤中混入 10% 左右的乌海高硫煤,混煤的灰分和灰熔融性可以满足 Shell 干煤粉气化装置平稳运行的要求。表 5 为乌海高硫煤的煤质分析。表 6 为 90% 低灰熔融性神华煤与 10% 乌海高硫煤混配之后的混煤煤质分析。

表 5 乌海高硫煤煤质分析

$M_{ar}/\%$	$A_{ar}/\%$	$V_{ar}/\%$	$FC_{ar}/\%$	$Q_{net,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$	FT/℃
6.80	30.82	21.61	45.81	22.455	>1500

表 6 混煤煤质分析

$M_{ar}/\%$	$A_{ar}/\%$	$V_{ar}/\%$	$FC_{ar}/\%$	$Q_{net,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$	FT/℃
6.59	9.10	31.65	52.66	24.31	1237.67

4.2 配煤使用效果

鄂尔多斯煤制油项目煤制氢装置自 2008 年 10 月底开始使用乌海高硫煤进行配煤气化,一直平稳运行。实践表明,采用低灰熔融性神华煤与乌海高硫煤进行混配,不仅实现了 Shell 干煤粉气化装置的安全平稳运行,也为装置的进一步优化创造了良好条件。

4.2.1 装置运行在线率提高

未采取配煤措施前,神华煤制氢装置的平均运行在线率只有 29% 左右,采取配煤措施后,平均运行在线率已经达到 56% 以上。不仅如此,也实现了气化装置的长周期连续稳定运行,首次实现了不间断连续运行 71 d。

4.2.2 气化炉膜式水冷壁上顺利挂渣

在低灰熔融性神华煤中混配一定比例的乌海高硫煤后,混煤中灰分由小于 7% 提高到 10% 以上,灰分组成发生了改变,混煤的灰熔融性提高。灰分升高后,显著增加了气化炉膜式水冷壁上挂渣的机率。灰分组成改变后,气化完毕的灰分颗粒强度更高,拥有一定自重的熔融灰分颗粒更容易在离心力作用下被甩到气化炉膜式水冷壁上,此时只要气化炉温度控制合适,这些熔融灰分就能够形成一层流动的渣层,有效保护气化炉

膜式水冷壁,防止其受到高温热冲击以及高速合成气流的冲刷磨蚀,从而达到延长气化炉内件使用寿命的目的。图3为配煤后气化炉膜式水冷壁上挂渣情况。

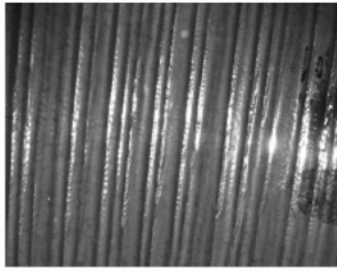


图3 配煤后气化炉膜式水冷壁上挂渣

4.2.3 缓解合成气冷却器结垢

配煤后,气化炉所产飞灰颗粒的粒径明显增加,特别是 $10\ \mu\text{m}$ 以上的飞灰颗粒明显增加;配煤后气化炉所产飞灰有了自清洁能力,缓解了合成气冷却器的结垢趋势,合成气冷却器的换热效果得以维持,合成气冷却器的出口温度恢复到控制指标 $340\ ^\circ\text{C}$ 以下。

4.2.4 维持耐硫变换催化剂活性

配煤后混煤中硫含量明显升高,合成气中的 H_2S 含量从之前的 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ 提高到了 $8 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$,保证了耐硫变换催化剂的活性。

4.2.5 气化炉碳转化率大幅提升

配煤后混煤的灰熔融性由 $1200\ ^\circ\text{C}$ 以下上升到 $1300\ ^\circ\text{C}$ 以上,混煤的气化炉操作温度也随之升高。因此气化炉操作温度可根据工艺参数及炉渣外观情况及时调整,以保证混煤在合适的温度下进行气化。配煤后,气化炉的实际碳转化率达到 95% 以上。图4为配煤后气化炉所产炉渣和飞灰。

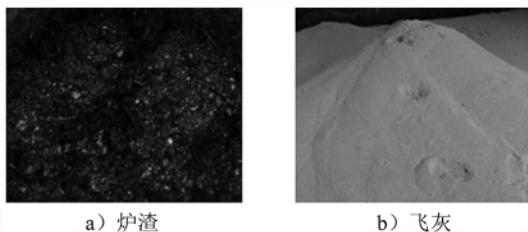


图4 使用混煤后气化炉所产炉渣和飞灰

4.2.6 粉煤不易自燃

神华煤中丝质体含量高导致煤种易自燃。配煤后,乌海高硫煤的加入改变了神华煤的岩相组成、灰

分组成及元素组成,特别是2种煤在磨煤机中被磨制成粉煤后,得到了充分混合,因此神华煤中原有高含量的丝质体被完全破坏,故配煤之后的混煤不易自燃,延长了粉煤布袋过滤器等粉体单元设备的使用寿命。

4.2.7 废水预处理系统负荷减轻

配煤后,气化炉的碳转化率明显升高,所产炉渣中渣末含量明显减少,因此由除渣系统送往污水澄清系统的渣末量减少,滤饼产量下降。渣末含量减少后,除渣系统渣水中固体含量明显下降,由除渣系统排往废水预处理系统的污水量降低,减轻了废水预处理系统的运行负荷,提高了废水预处理系统的操作弹性。

5 结 论

(1) 由于神华煤的灰熔融性低、碱金属和碱土金属含量高,Shell干煤粉气化炉加工神华煤时出现了气化炉水冷壁不能挂渣,合成气冷却器结垢严重,合成气飞灰过滤器滤芯频繁断裂,碳的转化率低等问题,影响了装置的长周期稳定运行。

(2) 通过采用掺混 10% 左右高灰熔融性、高灰分、高硫分的乌海煤后,改善了气化原料煤的性质,实践证明Shell干煤粉气化装置操作正常,能够实现长周期连续运行。

(3) Shell干煤粉气化工艺对煤种适应范围也有一定限制,并不是所有煤种均能在Shell干煤粉气化装置上得到良好气化。为了保证新建Shell干煤粉气化装置能够长周期连续稳定运行,建议在项目初始阶段就需要对设计气化煤种进行试烧。

参考文献:

- [1] 于光元,李亚东.煤气化工艺技术分析[J].洁净煤技术,2005,11(4):39-43.
- [2] 王天亮.浅谈神东煤田侏罗纪煤的工艺性质[J].煤质技术,2004(4):45-46.
- [3] 李亚芳,李恒堂.神东矿区煤灰熔融性变化规律浅析[J].煤质技术,2003(6):27-31.
- [4] 吴枫,阎承信.关于Shell气化法原料用煤的探讨[J].大氮肥,2002,25(5):313-317.
- [5] 项爱娟.煤成分对Shell煤气化工艺的影响[J].化肥工业,2006,33(6):6-8.
- [6] 李继炳,沈本贤,李寒旭,等.配煤对煤灰熔点的影响及灰熔点预测模型研究[J].洁净煤技术,2009,15(5):66-70.