

整体煤气化联合循环粗煤气 净化系统及设备

曹 蕾,周松锐

(东方锅炉(集团)股份有限公司,四川 成都 611731)

摘要:整体煤气化联合循环(IGCC)流程中粗煤气净化系统分为常温湿法净化和高温干法净化,着重介绍了净化系统工艺流程中的除尘、脱硫技术及其设备,以及各自的优缺点,并对目前 IGCC 电站的粗煤气净化工艺和设备选择提出了建议。

关键词:整体煤气化联合循环;煤气净化;除尘;脱硫

中图分类号:TF526.4;X701.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)04-0071-04

Purification system and equipments for IGCC syngas

CAO Lei, ZHOU Song-rui

(Dongfang Boiler Group Co., Ltd., Chengdu 611731, China)

Abstract: The coal gas purification process in the integrated gasification combined cycle(IGCC) is divided into wet purification at room temperature and dry purification at high temperature. Special attentions are paid to the dust removal and desulphurization technology and their related equipments of the cleaning system. The merits and shortcomings of the cleaning process are also introduced. Some suggestions on the selection of IGCC's purification process and equipments are put forward finally.

Key words: IGCC; coal gas purification; dust removal; desulphur

整体煤气化联合循环(IGCC)是空气分离、煤气化、煤气净化、高性能的燃气-蒸汽联合循环技术以及系统的整体化技术等多种高新技术的集成体^[1]。IGCC 电站具有脱硫装置投资低、脱硫效率高,粉尘、固体物、有害金属和其他微量元素、有害 NO_x 和 CO₂ 排放量低以及耗水量少等优点,是 21 世纪初期最有发展前途的洁净煤发电技术。

用于 IGCC 发电的煤气,虽对热值要求不高,但对煤气净化度(如控制粉尘及硫化物含量)的要求很高。煤炭在气化炉中气化生成的粗煤气,都含有各种杂质,这些杂质会腐蚀 IGCC 设备如燃气轮机以及管道,且粗煤气中的煤焦油和酚等在后面冷却时凝结会造成设备堵塞。另一方面,粗煤气中的许多杂质成分回收后可做化工原料等^[2]。因此,要实现 IGCC 的安全可靠、清洁发电以及合理利用煤气化后的所有产物,必须在粗煤气进入发电设备之前将其中的杂质脱除。

煤气的净化包括除尘及脱硫 2 部分,按照操作条件,粗煤气净化系统可分为“常温湿法净化系统”和“高温干法净化系统”。总的脱硫过程主要包括硫的吸收和回收及吸收剂再生两大部分,

本文着重介绍了硫吸收的工艺及设备。

1 常温湿法的粗煤气净化系统

常温煤气净化工艺在国民生产行业的化工、冶金和市政煤气中广泛应用,且其运行成熟可靠^[3-4],设备也比较简单,常温湿法煤气净化技术主要包括常温除尘技术和常温湿法脱硫技术。其流程如图 1 所示。

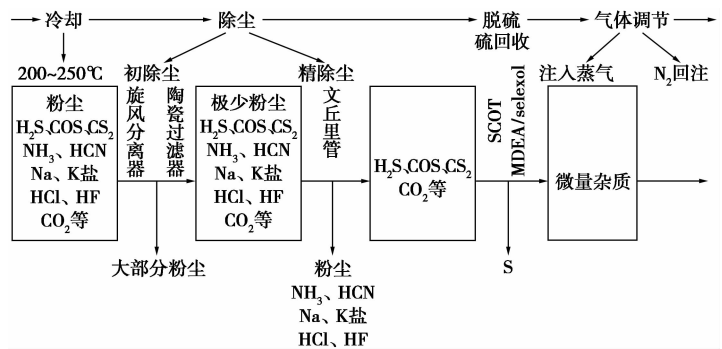


图 1 常温湿法粗煤气净化技术流程

在常温的湿法净化系统中可以清除粗煤气中有害污染物。通常,进入旋风分离器的粗煤气温度为 200~250℃,文氏洗涤器中可以同时清除细灰、碱

收稿日期:2010-11-16;修回日期:2011-03-02

作者简介:曹蕾(1982-),女,硕士,工程师,研究方向为煤气化及煤气净化技术开发,caolei1210@gmail.com;周松锐(1981-),男,硕士,工程师,研究方向为煤化工、压力容器及核电产品的设计与开发。

金属化合物、卤化物和氮化物,洗涤后无尘煤气的温度为 150℃ 左右,进入 *N*-甲基二乙醇胺(MDEA)等脱硫吸收塔时,无尘煤气的温度为 40℃ 左右。显然,使粗煤气从气化炉出口的高温状态逐渐降温至上述工作温度时,必须注意对煤气显热的利用问题,否则,热煤气的效率会明显降低。

1.1 常温除尘技术及设备

通常,为了充分利用煤气的显热,由气化炉出来的高温煤气必须经过多次冷却,使其温度降低至 200~250℃ (防止氯化铵蒸汽在水洗前凝结出来)。然后进到旋风分离器中初次除尘,把大部分含有未燃完炭质的粗颗粒飞灰分离出来,再循环回到气化炉中去参与气化过程,以提高煤在气化炉中炭的转化率。然后,这股初步净化的煤气将被送入高能的湿式除尘器——文丘里管除尘器,把细颗粒和飞尘除净。一般要求洁净煤气中的含尘质量浓度降至 1~2 mg/m³[5]。

1.1.1 旋风分离器

旋风分离器是工业中应用较广泛的除尘设备之一。它利用旋转气流对尘粒产生比自身重力大 5~2 000 倍的离心力,使尘粒从气流中分离出来,因而除尘效率比较高,可以被分离的最小粒径为 5~10 μm。对于高效旋风除尘器来说,除尘效率与尘粒的尺寸有密切关系,如表 1 所示。旋风除尘器的总压降一般为 15~20 kPa。

表 1 高效旋风除尘器的效率特性

粒径/μm	<5	5~20	15~40	>40
除尘效率范围/%	50~80	80~95	95~99	95~99

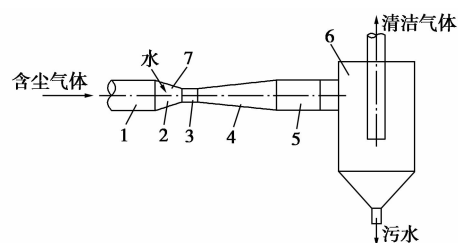
1.1.2 文丘里除尘器^[5]

文丘里除尘器是一种湿法的除尘设备。由于它结构简单、热耗低、效率较高,且运行经验丰富,在 IGCC 示范电站中,此种除尘器应用最广泛。

湿法除尘的过程是基于含尘气流与某种液体(通常为水)接触,借助于惯性碰撞、扩散等机理捕集灰尘的。它的主要优点是对于粒径小至 0.1 μm 的灰尘仍有很高的除尘效率,结构很简单,因而一次投资费用低,占地面积小。

文丘里管湿法除尘器的结构示意图如图 2 所示。该除尘器由 3 部分组成,即:引水装置(喷雾器)、文丘里管本体和脱水器。在文丘里管除尘器中将实现水滴雾化、水滴与颗粒凝联合并和分离含

水的尘粒(脱水)3 个过程。



1—入口风管;2—渐缩管;3—喉管;4—渐扩管;5—风管;
6—脱水器;7—喷嘴

图 2 文丘里管湿法除尘器的组成

通常,在水洗除灰的过程中,煤气中含有的 NH₃ 和 HCN 大部分能被清洗掉,而且在煤气的冷却过程中,碱金属蒸气会逐渐凝结到飞灰和输送管道表面上去,因此,在水洗过程中这些有害物质也能被清除掉。

1.2 常温湿法脱硫技术

常温湿法脱硫技术成熟,并获得广泛应用且可用率高,但系统复杂,价格偏贵,粗煤气的显热损失较多^[6]。

一般由煤的气化炉出来的煤气中所含的硫化物包括无机硫化物和有机硫化物两大类。无机硫化物的主要成分是 H₂S;有机硫化物的主要成分是 CS₂、COS、硫醇和噻吩等。煤气脱硫后,脱出的硫可以被回收并制成元素硫或硫酸供商业用,同时实现吸收剂的再生、重复利用,节省资源的同时也创造了效益。

总的脱硫过程由 3 个阶段实现:①从煤气中将 H₂S 等硫化物清除(S 的吸收);②将清除出来的 H₂S 等硫化物制成元素硫(S 回收和吸收剂的再生);③制硫过程中残存的某些微量 CO、NH₃ 和 H₂S,需在尾气处理装置中通过焚烧炉燃烧,成为合乎环保标准的燃气,最后才排向大气。

常温湿法脱硫可分为物理吸收法、化学吸收法和物理-化学吸收法。这几种常用方法中,分别以其中的 Selexol(NHD 聚乙二醇二甲醚)法、MDEA(甲基二乙醇胺)法和 Sulfinol(环丁砜)法应用较多。这 3 种脱硫工艺的综合比较见表 2^[4]。

综上所述,常温湿法粗煤气的除尘广泛使用旋风分离器配以文丘里除尘器,脱硫工艺中的 MDEA 法由于选择性好、净化度高、溶剂稳定性好以及脱硫效率较高等优点,在目前各 IGCC 电站应用得最为广泛^[7-9]。

表2 Selexol、MDEA、Sulfinol 3种脱硫工艺的比较

净化方法	聚乙二醇二甲醚 (Selexol)	N-甲基二乙醇胺 (MDEA)	环丁砜 (Sulfinol)
工艺特点	①能同时脱除 H ₂ S、CO ₂ 、H ₂ O、HCN 及 烃类、烯烃类杂质,对 H ₂ S、CO ₂ 能选择性 脱除;②溶剂无毒、稳定、无副反应、饱和 蒸汽压低、溶剂损失小、再生热耗低;③溶 剂对碳钢无腐蚀;④溶剂对 COS 吸收能力 较差,需专设 COS 水解塔,溶剂价格高,一 次充填费用高;⑤操作温度 40℃	①选择性好,净化度高,对 H ₂ S 和 CO ₂ 反 应速率相差若干个数量级,适于分段脱除和 再生;②溶剂稳定性好,很少发生降解,吸收 能力大,溶解热低,吸收再生温差小,热耗 低,蒸汽压低,溶剂损失少,年补充量为 2%~3%;③溶剂价格贵,一次充填费用高, 造价稍低于 selexol 法;④操作温度 38℃	①对 H ₂ S 的溶解度比水高 7 倍, 对有机硫也有强的吸收能力;②溶 剂稳定性好,不易挥发,无毒,不易 燃,对酸性气体的解吸较容易; ③压力越高吸收越好;④溶剂造价 高,原料中对重烃和芳烃的限制严 格;⑤操作温度 40℃
IGCC 示范电站	美国 Cool Water 电站	美国 Wabash River 电站、美国 Tampa 电 站、西班牙 Puertollano 电站	荷兰 Demkolec 电站

2 高温干法的粗煤气净化系统

整个高温干法的净化过程都在 500~600℃ 的温度条件下进行,故此法可有效利用煤气的显热。有计算表明,相对于湿法常温的除尘脱硫方案来说,在改用干法高温除灰脱硫方案后,IGCC 的供电效率有望提高 0.7%~2.0%。投资费用也因为无需建立复杂的废水处理系统、冷却系统和热回收设备会有所降低,其流程图如图 3 所示。

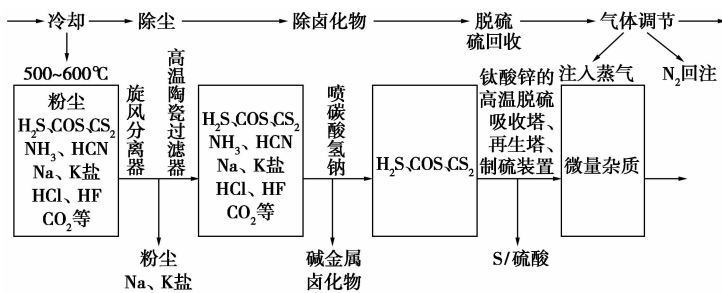


图3 高温干法粗煤气净化技术流程图

2.1 高温除尘技术及设备

目前高温除尘设备大体可归纳为 2 类:①是离心式除尘器及在此基础上发展起来的新型利用惯性的除尘器;②是过滤式除尘器,这种类型的除尘器效率较高,但由于过滤材料耐热性能较差,故其耐热性能有待提高。

2.1.1 离心式除尘器

离心式除尘器可分为高温切流式旋风分离器、多管旋风分离器和旋流式分离器 3 类。离心式干法除尘技术除旋风分离外,虽然大部分都可以达到 99% 的除尘效率,但都只是在某一特定情况下才得以正常运行,仍处于试验研究阶段。相比较而言,干法旋风分离除尘虽然效率低,无论从含尘浓度,还是粒度分布都达不到燃气轮机的要求,但可以作为煤

气预除尘设备,与其他形式的除尘技术组合,达到精除尘的目的。

2.1.2 过滤式除尘器

过滤式除尘器有陶瓷纤维布袋过滤器、陶瓷纤维毡过滤器、横流式陶瓷片过滤器、烛状陶瓷过滤器、移动床颗粒层过滤器、金属丝网过滤器等类型。从总体上看,目前国际上普遍认为移动床颗粒层过滤、烛状陶瓷过滤、陶瓷纤维过滤、陶瓷织状过滤这 4 种形式的高温除尘技术最具有发展前途。但总的

来说,工作温度高于 530℃ 以上的高温过滤器还处于研发阶段。主要问题是这些过滤器高温下的使用寿命不长,过滤速率低,因而设备庞大,清灰也很困难。目前还不能在工业上正式使用。

2.2 高温干法脱硫技术

高温煤气脱硫不同于一般的脱硫方法,它不需要气体冷却,热煤气将直接进入脱硫反应器。高温干法脱硫较常规湿法脱硫具有如下特点:①可回收高温煤气中占热值 15%~20% 的显热,并提高发电效率 2% 以上;②不必像湿法那样除去热煤气中的水气及 CO₂,直接推动燃气轮机,增加了输出功率;③省去了热交换装置,减少了设备投资,简化了系统,降低了发电成本;④硫回收弹性大,可视市场供需情况,生产硫磺或硫酸;⑤煤气中的焦油等杂质不会因冷凝而堵塞系统。

对高温脱硫剂的开发,各国进行了广泛的探索性研究,目前研究结果已见端倪。脱硫剂多选自金属氧化物或复合金属氧化物以及负载型分子筛,按物系大致可分为钙镁系、铁系、铜系、锌系以及其他物系。铁系脱硫剂相比之下是现行高温脱硫方法中最有前途的一种,其原料来源丰富,价格低廉,适于 600~700℃ 以下使用。

但目前煤气高温脱硫技术尚处于研究开发阶段,正由中试向工业示范规模过渡,大规模的商业应用尚待时日。国外较多研究机构致力于如何合理考虑气氛效应硫含量和脱硫剂的状态、脱硫剂的研制、脱硫剂再生性和脱硫工艺这方面的改进和开发。

综上所述,高温干法粗煤气净化除前述优点外,目前尚存在诸多问题,如过滤式除尘器的耐热性能差,脱硫剂结构不稳定、机械强度或耐磨性差引起的脱硫剂在使用过程中的粉化问题,严重影响了脱硫剂的再生,还会引起脱硫剂效率下降、脱硫剂的损耗和煤气含尘量的增加。由于这些问题尚未得到有效解决,因此虽然国外发达国家对高温煤气净化(脱硫)研究已有二十多年的历史,但至今未能工业化。目前世界上运行的几套 IGCC 示范发电厂中,仍沿用湿法煤气净化技术。

3 IGCC 示范电站煤气净化系统的综合分析结论

以美国 Wabash River 和 Tampa、荷兰 Demkolec、西班牙 Puertollano 4 座 250 ~ 300 MW 等级的大型 IGCC 示范电站为例,结合文献 [10 - 13] 对煤气净化工艺和设备特点汇总研究,有如下结论:

(1) 除尘系统的运行温度一般为 250 ~ 370℃,虽可采用干法过滤除尘以便飞灰的再循环,但为了除去粗煤气中残余的颗粒及卤化物和氨等杂质,4 座示范电站都有水洗除尘装置。Wabash River 电站^[12]原设计未布置喷水除尘器,后来由于羰基硫水解器催化剂中毒失效以及下游设备腐蚀严重,不得不增设喷水除尘器;也可以如美国 Tampa 电站^[13]一样采用单独的水洗涤除尘。

(2) 有 3 座示范电站采用陶瓷过滤器除尘,2 座在 250℃ 下运行,1 座在 370℃ 下运行。在 250℃ 工况时,经过 Demkolec 电站的改进已基本没有问题。Wabash River 电站的实践证明,在 370℃ 温度下运行时,陶瓷过滤器还不能在此温度下持久运行,该电厂已将陶瓷过滤器换成了金属过滤器,同时还在进行旁路高温陶瓷过滤器除尘试验研究。

(3) 4 座示范电站均采用常温脱硫工艺,脱硫方法也基本相同。尽管荷兰 Demkolec 电站采用 Sulfinol 工艺,但它也是类似于 MDEA 的工艺,其余 3 座电厂都采用 MDEA 脱硫工艺。脱硫的运行温度都在 38 ~ 40℃。

(4) 对于高温净化粗煤气的方法,只有美国 Tampa IGCC 电站设有 10% 的旁路,但由于种种原

因,至今尚未投入运行,说明高温净化工艺尚不成熟,要想用于商业化的大机组,还需较长一段时间。

4 结语

煤气的有效净化是 IGCC 系统成功、高效、零排放运行和多联产的保证。在目前阶段,抛开常温湿法煤气处理的缺点——如投资费用高于高温干法煤气净化,需要建立复杂的废水处理系统、冷却系统和热回收设备等,湿法除尘和常温脱硫方案是完全成熟的,Cool Water、Tampa、Demkolec、Wabash River 等 IGCC 示范电站的运行实践已经证明了这一点。因此,就现阶段来看,IGCC 电站的煤气净化宜采用旋风分离器加文丘里管进行除尘,采用 MDEA 法进行脱硫。

就粗煤气净化系统来说,高温干法粗煤气净化极富潜力^[14-15];高温除尘技术使用的过滤式除尘器耐热性如果能提高,高温脱硫剂的性能等方面有所突破后,高温净化方法必然能以其系统简单、价格便宜、粗煤气的显热利用较好等优点胜过常温湿法粗煤气净化法,提高 IGCC 的供电效率,帮助 IGCC 系统实现 CO₂ 等废气近零排放的目标^[16]。

参考文献

- [1] 王俊有,李太兴,刘振刚,等. IGCC 环保特性的研究[J]. 燃气轮机技术,2007,20(2):15-18.
- [2] 许祥静,刘军. 煤炭气化工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 焦树建. 整体煤气化燃气、蒸汽联合循环(IGCC)[M]. 北京:中国电力出版社,1996.
- [4] 许世森,李春虎,郜时旺. 煤气净化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [5] 许世森,张东亮,任永强. 大规模煤气化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [6] Mills S J. Coal gasification and IGCC in Europe[R]. London: IEA Coal Research,2006,CCC/113.
- [7] Henderson C. Clean coal technologies[R]. London: IEA Coal Research,2003,CCC/74.
- [8] Holt N. Proceedings of 2004 Gasification Technologies Conference (Washington DC, October 4 - 6) [C]//Gasification Technologies Council, Arlington, USA, 2004:25.
- [9] 焦树建. IGCC 某些工作系统的设计经验[J]. 燃气轮机技术,2007,20(1):1-8.
- [10] 许世森,危师让. 分析评价大型 IGCC 电站中煤气净化工艺的设备和技术特点[J]. 洁净煤技术,1999,5(1):47-52.
- [11] 纪云锋,张平. 21 世纪新洁净发电技术-IGCC[J]. 能源环境保护,2008,22(1):9-11.
- [12] U S DOE. Clean Coal Technology (The Wabash River Coal Gasification Repowering Project)[R]. Topical Report Number 7,1996.

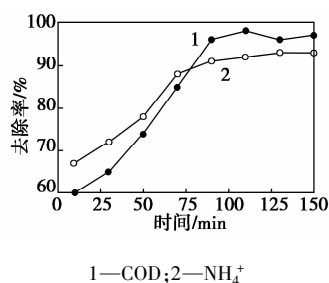


图8 吸附时间对COD及NH₄⁺-N去除率的影响

100 min后,COD及NH₄⁺-N的去除率稳定在一个固定范围内,随着吸附时间继续增加,COD去除率出现少许波动,这是由于半焦吸附能力饱和后,会有部分污染物脱附造成。

2.3.3 废水pH对半焦吸附效果的影响

在半焦的投加量为50 g/L,半焦吸附时间100 min的条件下,半焦吸附pH对废水中COD和NH₄⁺-N去除率的影响如图9所示。

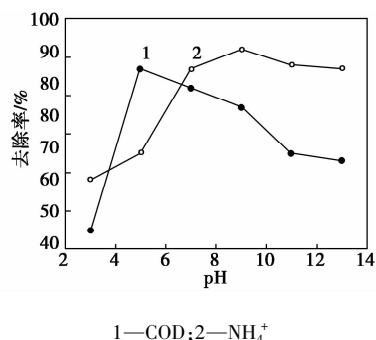


图9 吸附pH对COD及NH₄⁺-N去除率的影响

由图9可知,当pH在3~5时,半焦对废水中COD的吸附能力逐渐升高。当pH>5时,半焦对COD的吸附能力下降;而pH在3~7时,氨氮去除率随着pH的增大而增大,pH在7~13时,氨氮的去除率趋于稳定,所以氨氮的较佳吸附pH为7;所以最佳吸附pH取5~7。这是由于pH影响有机物及氨氮在水中的存在形式,当废水酸度或碱度过大时都不利于半焦对COD和氨氮的吸附。

由以上结果可以看出,半焦阶段处理的最佳工艺参数为半焦的投加量为50 g/L,半焦吸附时间100 min,半焦的吸附pH 5~7,经实验证实最佳工

艺条件下,此阶段COD及NH₄⁺-N的去除率达到此阶段的94%和91%。

3 结语

本研究通过絮凝沉淀、蒸馏冷凝、半焦吸附进行联合处理高浓度硫醇甲基锡废水,在絮凝阶段明矾的投加量为5 g/L,陈化时间为2 h,絮凝pH为6~8,搅拌速度为600 r/min,半焦吸附阶段半焦用量为50 g/L,吸附时间为100 min,吸附pH为5~7的条件下,经3个阶段的处理后,氨氮及COD的综合去除率分别为97.9%和99.8%,均达到污水综合排放标准(GB 8978—1996)的二级排放标准。同其他处理方法相比,此处理工艺具有流程短,有机物及氨氮去除率高等优点,适合工业推广。

参考文献

- [1] 胡晓斌,倪生良,唐海燕. 甲基硫醇锡生产废水的预处理实验[J]. 内蒙古石油化工,2005,31(1):7-10.
- [2] Cao Dandan, Jiang Guibin, Zhou Qunfang, et al. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential health risk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 90(1): S16-S24.
- [3] 高俊敏,李百战,邹小兵,等. SPME技术在有机锡化合物分析中的应用[J]. 重庆建筑大学学报,2006,28(1):135-138.
- [4] 吕咏梅. 有机锡热稳定剂生产现状与研究进展[J]. 聚合物与助剂,2004,28(1):29-31.
- [5] 李华丽,金奇庭,贾新强,等. UV/O₃降解硫醇甲基锡生产废水中有机物的研究[J]. 环境保护科学,2008,34(5):10-12.
- [6] Shahin Ghafari, Hamidi Abdul Aziz, Mohamed Hasnain Isac, et al. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1/2/3): 650-656.
- [7] Sajjad Haydar, Javed Anwar Aziz. Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3): 1035-1040.
- [8] 陈力丰,李明俊,万诗贵,等. 铝盐絮凝剂絮凝性能和机理研究[J]. 南昌航空工业学院学报,1995(2):33-40.
- [9] 马青山,贾慧,孙丽岷. 絮凝化学和絮凝剂[M]. 北京:中国环境科学出版社,1988.
- [10] 乔晋红,赵炜,谢克昌. 煤半焦吸附性的实验研究[J]. 太原理工大学学报,2003,34(6):635-637. ■
- [11] Mitchell S C. Hot gas cleanup of sulfur, nitrogen, minor and trace elements [M]. London: IEA Coal Research, 1998, CCC/12.
- [12] Benson S. Fuel cells: Use with coal and other solid fuels [M]. London: IEA Coal Research, 2001, CCC/47.
- [13] U S DOE. Clean Coal Technology (The Tampa Electric Integrated Gasification Combined 2 Cycle Project) [R]. Topical Report Number 6, 1996.
- [14] Mitchell S C. Hot gas cleanup of sulfur, nitrogen, minor and trace elements [M]. London: IEA Coal Research, 1998, CCC/12.
- [15] Benson S. Fuel cells: Use with coal and other solid fuels [M]. London: IEA Coal Research, 2001, CCC/47.
- [16] 段立强,林汝谋,蔡睿贤,等. CO₂零排放的整体煤气化联合循环系统研究进展[J]. 燃气轮机技术,2002,15(3):31-35. ■

(上接第74页)