

兰炭化学链气化工艺系统自热运行参数分析及优化

关昱^{1,2}, 宋虎潮^{1,2}, 林啸龙^{1,2}, 王博^{1,2}, 刘银河^{1,2}

(1. 西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为实现兰炭高效清洁利用,提出了一种自热式兰炭化学链气化制合成气工艺系统。基于吉布斯自由能最小化原理及能量和质量守恒定律,建立了处理能力为 $2\,000\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$ 的兰炭化学链气化模型,并通过实验数据验证了模型的准确性。研究了气化反应器温度、空气反应器温度和水碳摩尔比等因素对系性能的影响,确定了兰炭化学链反应系统的最佳自热运行条件,并与常规兰炭气化的热效率进行了对比。研究表明,当兰炭的给料量为 $83.33\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,兰炭化学链气化系统的最佳自热运行条件如下:水蒸气流量为 $108.99\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$,兰炭燃料气化反应器温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$,空气反应器温度为 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$,空气流量为 $247.25\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$,载氧体 $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与兰炭给料量的质量比为 1.92,载热体 Al_2O_3 与载氧体 $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的质量比为 16.29。此时,合成气的质量流量为 $80.13\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$,合成气的产率为 $1\,700\text{ cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 。整体上,兰炭化学链气化系统的热效率为 83.81%,高于常规兰炭气化系统的热效率 80.51%,主要归因于其省去了空分制氧过程,表现出显著的性能优势和发展潜力。研究结果可为兰炭化学链气化的工业应用提供一定的参考。

关键词: 兰炭;化学链气化;自热运行;合成气

中图分类号: TQ546 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202508015 **文章编号:** 0253-987X(2025)08-0158-10

Analysis and Optimization of Autothermal Operation Parameters for Semi-Coke Chemical Looping Gasification System

GUAN Yu^{1,2}, SONG Huchao^{1,2}, LIN Xiaolong^{1,2}, WANG Bo^{1,2}, LIU Yinhe^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To achieve efficient and clean utilization of semi-coke, an autothermal chemical looping gasification system for syngas production from semi-coke is proposed. Based on the principle of Gibbs free energy minimization and the laws of energy and mass conservation, a chemical looping gasification model with a processing capacity of $2\,000\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$ is established and validated with experimental data. The effects of key parameters, including gasifier temperature, air reactor temperature, and steam-to-carbon molar ratio, on system performance are investigated. The optimal autothermal operating conditions for the semi-coke chemical looping gasification system are determined and compared with conventional semi-coke gasification in terms of thermal efficiency. The results demonstrate that under a semi-coke feeding rate of $83.33\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$, the

optimal autothermal operating conditions are: steam flow rate of $108.99 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$, gasifier temperature of 900°C , air reactor temperature of $1\,000^\circ\text{C}$, air flow rate of $247.25 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$, mass ratio of oxygen carrier ($\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$) to semi-coke feed of 1.92, and mass ratio of heat carrier (Al_2O_3) to oxygen carrier of 16.29. Under these conditions, the system achieves a syngas mass flow rate of $80.13 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ with a production yield of $1\,700 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. The overall thermal efficiency of the chemical looping gasification system reaches 83.81%, significantly higher than the 80.51% efficiency of conventional semi-coke gasification, primarily due to the elimination of the air separation unit for oxygen production. This demonstrates notable performance advantages and development potential. The findings provide important references for industrial applications of semi-coke chemical looping gasification.

Keywords: semi-coke; chemical looping gasification; autothermal operation; syngas

兰炭(又称半焦)因其燃烧时产生蓝色火焰而得名,是以侏罗纪不粘煤和弱粘煤为原料,采用中低温干馏技术生产的一种煤化工产品。兰炭具有低挥发分、低灰分和高固定碳含量等特点^[1]。我国主要的兰炭产地集中在陕西榆林、内蒙古、新疆等地,其中陕西(占比约48%)及新疆(占比约37.5%)是兰炭产能最大的两个区域^[2]。由于低温干馏工艺成本较低且技术成熟,推动了兰炭产业的快速发展。

根据兰炭具有固定碳含量高、硫磷含量低等特点,其非常适合于气化领域。气化反应中,不仅可以产生高质量的氢气,还能有效减少污染性气体的排放^[3-4]。多年来,科研院所和企业对兰炭气化进行了系统研究和生产试验,为兰炭的大规模应用奠定了坚实基础,并展示了巨大的市场潜力^[5-8]。化学链气化(CLG)是一种新型的气化技术,因其能够提供氧的特点,为兰炭气化提供有利条件,并被广泛应用于合成气的制取^[9-12]。在燃料反应器中,兰炭与气化剂和载氧体反应生成合成气;在空气反应器中,还原态载氧体与空气中的氧气反应,氧化放热后被转化为氧化态载氧体;氧化态载氧体被送回燃料反应器,为气化反应提供热量和晶格氧,从而实现热与氧的循环传递^[12-13]。

目前,CLG研究主要在实验室阶段和通过模拟计算两方面开展。实验室研究多集中于载氧体的性能评估和操作条件的分析与优化^[9-10,14-15]。然而,实验室规模的反应器通常依赖于电加热,无法实现自热操作。模拟计算侧重于新旧工艺的技术经济比较以及耦合集成系统的开发与优化^[16-18]。Ströhle等^[19]设计了1 MW煤化学链燃烧装置,运行结果表明,由于载氧体循环速率较低,需要通入部分空气燃烧煤来维持燃料反应器的工作温度,该反应装置未能实现自热运行。冯宜鹏等^[20]对生物质化学链气

化耦合二氧化碳裂解过程进行模拟研究,结果表明,生物质与载氧体质量比为0.3~1.3时,系统产热可以满足系统反应所需。在煤基化学链气化方面,雷昕儒等^[21]对煤化学链气化制甲醇与常规煤气化制甲醇进行了模拟和经济性分析,结果表明,与传统煤气化制甲醇工艺相比,煤化学链气化制甲醇工艺因省去了空分装置和水煤气变换单元,具有显著的经济优势。此外,张坤等^[22]对煤热解-化学链气化耦合工艺进行模拟,结果表明,该耦合工艺的热效率优于单独的煤热解和煤化学链气化工艺,展现了良好的技术优势。

化学链气化反应器不能实现自热,这是由于反应过程中载氧体的氧化还原反应释放的热量不足以维持气化反应所需的高温条件。针对这一问题,可以通过优化载氧体选择、添加载热体、提升反应器的热回收效率以及控制温度和气化条件来改善热量供应,从而实现系统的自热运行。本文建立了兰炭化学链气化模型,提出了一种自热式兰炭化学链气化制合成气工艺系统,获得了系统的最佳自热运行条件。兰炭化学链气化系统的自热运行依赖于适宜的载氧体循环量、载氧体与兰炭的进料比例、载热体的用量以及反应器热量的有效回收等。通过系统的模拟计算,实现对兰炭化学链系统运行参数的精准控制,满足不同工艺条件下的运行需求,为兰炭化学链气化系统自热运行参数优化提供数据和理论支撑。

1 兰炭化学链气化工艺系统模拟

1.1 原料组成

实验中所用兰炭样品来源于陕北地区,该地区拥有最大的兰炭生产基地。实验前,将兰炭粉碎并筛分至粒径小于 $150 \mu\text{m}$ 。兰炭样品的元素分析和工业分析分别按照标准 SN/T 4764—2017 和 GB/T

212—2008 进行测试,其分析测试结果如表 1 所示,表中 M 为水分,A 为灰分,V 为挥发分,FC 为固定碳,上标 * 表示由差减法获得,下标 ad 为空气干燥基, $Q_{\text{net,ar}}$ 为收到基低位发热量。

表 1 兰炭的工业、元素分析

Table 1 Proximate, ultimate analysis of semi-coke

$w/\%$ (工业分析)				$w/\%$ (元素分析)					$Q_{\text{net,ar}}/(\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1})$
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}^*	N_{ad}	S_{ad}	
6.49	12.27	16.43	64.81	72.66	1.66	0.85	5.08	0.99	28.22

1.2 兰炭化学链气化工艺流程

2 000 t/d 规模的兰炭化学链气化工系统图如图 1 所示。由于物料兰炭为非常规组分,无法直接模拟,因此在 RStoic 模块中,将兰炭分解为常规组分 C、N₂、O₂、H₂、H₂O 等形式,然后进入燃料气化反应器 RGibbs 模块与经过换热器加热后的蒸汽进行化学链气化。

本系统的物流流程如下:兰炭与水蒸气、载氧体和载热体共同进入燃料气化反应器,进行气化反应,达到化学平衡后生成合成气;通过气固分离器模块分离出合成气和兰炭灰、固体载氧体和载热体;合成气和兰炭灰经过热交换器进行冷却,释放的热量用

于给水的预热;合成气和兰炭灰进入布袋除尘器进一步进行分离,合成气再次经过热交换器进行冷却,所释放的热量用于进入气化炉的水蒸气进行过热;合成气经冷凝器分离出液态水后,进入变压吸附装置(PSA)进行提纯,剩余的解析气返回燃料气化反应器用作气化剂;固体载氧体和惰性载热体进入空气反应器进行氧化反应。为确保载氧体的完全氧化,提供的空气量满足当量比要求。氧化后的载氧体和惰性载体通过分离器分离,并重新进入气化反应器循环利用。欠氧空气则通过换热器回收热量,为空气反应器中的空气预热提供热源。

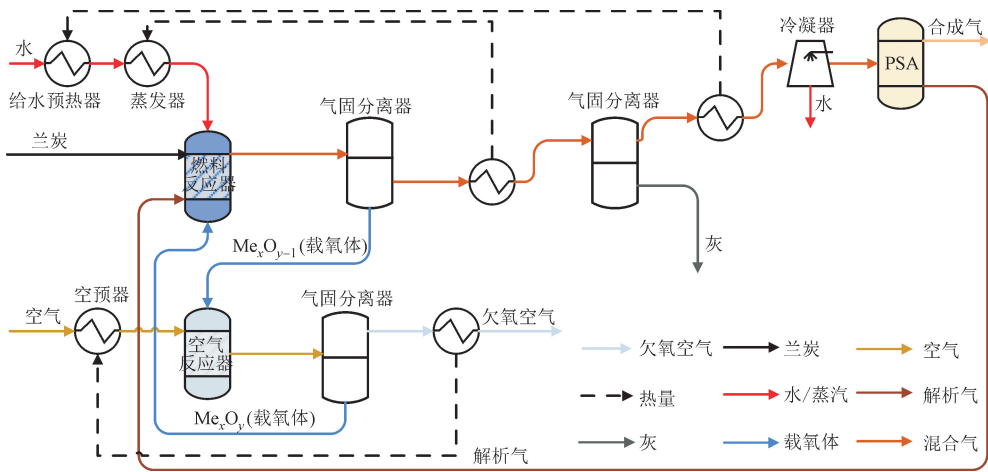


图 1 兰炭化学链气化工系统图

Fig. 1 Process flow diagram of semi-coke CLG system

为了简化反应过程,做出如下假设:所有操作参数(如温度、压力、物料流量等)保持不随时间变化的稳态条件下,忽略动态变化对反应的影响;反应器内物料瞬间混合,且反应均达到热力学平衡;不考虑设备散热和压降对系统的影响;气化产物中仅考虑 H₂O、H₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 为主要的相产物;兰炭灰渣在流程中以固相惰性物质的形式被带走,不会影响反应方程或物料平衡;环境温度与压力分别为 25 ℃、1 bar。

1.3 模型方法

兰炭化学链气化工系统主要包括气化反应器单元、空气反应器单元、分离单元和变压吸附单元。本模型基于质量守恒、能量守恒和吉布斯自由能最小化原理,采用化工流程建模软进行模拟。

(1)燃料气化反应器单元。兰炭、载氧体和载热体与水蒸气和 PSA 解析气一起进入由 RGibbs 反应器组成的燃料气化反应器,完成兰炭的气化反应。使用 RGibbs 反应器的主要目的是通过吉布斯自由

能最小化法,适用于达到化学平衡和相平衡的反应。反应结束后,气体与载氧体、兰炭灰进入气固分离器将载氧体、载热体和气体、兰炭灰进行分离,载氧体和载热体进入空气反应器完成载氧体的补氧。气体和兰炭灰进入气固分离器。兰炭化学链气化单元反应方程如表 2 所示。

表 2 兰炭化学链气化单元反应方程

Table 2 Reaction equations of semi-coke CLG in gasification reactor

反应方程	298 K 时的反应热/ (kJ · mol ⁻¹)
C+H ₂ O $\longleftrightarrow$ CO+H ₂	131
C+H ₂ $\longleftrightarrow$ CH ₄	-75
CO+H ₂ O $\longleftrightarrow$ CO ₂ +H ₂	-41
CO+3Fe ₂ O ₃ $\longrightarrow$ CO ₂ +4Fe ₃ O ₄	-41
4CO+CaSO ₄ $\longrightarrow$ 4CO ₂ +CaS	-175
H ₂ +3Fe ₂ O ₃ $\longrightarrow$ 2Fe ₃ O ₄ +H ₂ O	-6
4H ₂ +CaSO ₄ $\longrightarrow$ 4H ₂ O+CaS	-669
CO+Fe ₃ O ₄ $\longrightarrow$ CO ₂ +FeO	27
H ₂ +Fe ₃ O ₄ $\longrightarrow$ H ₂ O+3FeO	68

(2)空气反应器单元。失去氧的载氧体和载热体、空气一起进入由 RGibbs 模块组成的空气反应器,完成载氧体的补氧。完成反应后,欠氧空气和载氧体、载热体进入气固分离器分离。欠氧空气通过由 Heater 模块组成的热交换器对空气进行预热。完成补氧的载氧体和载热体进入燃料气化反应器循环。兰炭化学链气化空气单元反应方程如表 3 所示。

表 3 兰炭化学链气化空气单元反应方程

Table 3 Reaction equations of semi-coke CLG in air reactor

反应方程	298 K 时的反应热/ (kJ · mol ⁻¹)
O ₂ +Fe ₃ O ₄ $\longrightarrow$ 6Fe ₂ O ₃	-483
O ₂ +4FeO $\longrightarrow$ 2Fe ₂ O ₃	-554
2O ₂ +CaS $\longrightarrow$ CaSO ₄	-955

(3)分离单元。分离单元采用气固分离器模块进行模拟,包括气体与载氧体和载热体的分离,气体与兰炭灰的分离以及欠氧空气和载氧体、载热体的分离。

(4)变压吸附单元。混合气冷却后进入 PSA 分离提纯,PSA 模块采用气固分离器简化模拟。

1.4 模拟条件与评价方法

模拟中使用的载氧体组分与实验过程中所用载氧体一致,为 CaSO₄/Fe₂O₃-Al₂O₃ 复合载氧体,Fe₂O₃ 与 CaSO₄ 的质量比为 1,Al₂O₃ 作为惰性载

热体。以每小时进料量 83.33 t · h⁻¹ 为基准,本研究通过合成气组分体积分数、合成气产率和氢碳比来评价系统性能。

合成气的氢碳比定义为 H₂、CO 的摩尔流量比

$$\zeta = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})} \tag{1}$$

式中: $n(\text{H}_2)$ 为 H₂ 的摩尔流量,kmol · h⁻¹; $n(\text{CO})$ 为 CO 的摩尔流量,kmol · h⁻¹。各气体的体积分数为

$$\varphi = \frac{q_i}{q_1} \times 100\% \tag{2}$$

式中: q_i 为各气体(CO、H₂、CH₄ 和 CO₂)的摩尔流量,kmol · h⁻¹; q_1 为所有气体产物 CO、CH₄、H₂ 和 CO₂ 的摩尔流量总和,kmol · h⁻¹。单位质量的兰炭产生的合成气体积,即合成气产率为

$$Y = q_2 V / m_{\text{sc}} \tag{3}$$

式中: q_2 为合成气(CO+H₂)的摩尔流量总和,kmol · h⁻¹; $V = 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 为合成气的气体摩尔体积; $m_{\text{sc}} = 83\,333.33 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 为兰炭的给料量。

热效率是衡量气化炉性能的重要指标之一,在气化过程中,是燃料转化为合成气过程中所产生的合成气热值与燃料的热值之比。系统的热效率直接反映了气化过程的能量利用效率。热效率计算式为

$$\eta = \frac{L_2 n_2}{L_{\text{sc}} m_{\text{sc}}} \times 100\% \tag{4}$$

式中: L_2 为合成气的低位热值,MJ · kmol⁻¹; $L_{\text{sc}} = 28.22 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为兰炭的低位热值; n_2 为合成气的物质的量,kmol。

2 结果与讨论

2.1 模型验证

采用与实验相同的条件进行模型验证,兰炭化学链气化实验采用实验室固定床装置进行。实验步骤如下:称取实验样品兰炭和载氧体各 1 g 混合均匀,进料温度为常温,气化反应器压力 0.1 MPa,温度 900 ℃;采用 N₂ 作为载气,吹扫 30 min 排尽系统中残留的气体,流量设置为 100 mL · min⁻¹;待系统稳定后,将样品置于反应段,设置 N₂ 的流量为 10 mL · min⁻¹,水蒸气流量为 0.02 mL · min⁻¹,同时用气袋收集生成的气体,反应时间为 60 min;实验结束,采用气相色谱仪器测试集气袋中的气体产物获得 H₂、CH₄、CO 和 CO₂ 气体的浓度,同时关闭加热装置和气体发生单元,继续用 N₂ 吹扫,待反应器

冷却至室温。

兰炭化学链气化实验结果与模拟结果如图 2 所示,可知模拟结果与实验结果较为接近。其中 H_2 的模拟结果略高于实验值,这是因为模拟系统过程中忽略了 C_pH_q 的生成,从而导致 H_2 的含量略有偏高。同时, CO_2 的模拟结果高于实验值,主要是由于在模拟过程中采用的吉布斯反应器基于化学和元素平衡,这种平衡假设会与实际反应过程中的非平衡现象不符。在实际气化过程中,反应往往不能达到理想的化学平衡^[23],会受到温度、压力、反应时间等因素的影响。这种非平衡状态会导致 CO_2 的浓度不能达到理论平衡时的水平,实际浓度可能较低。本文所建立的模型具备一定的适用性,能够较为准确地预测兰炭化学链气化过程中产物的变化。

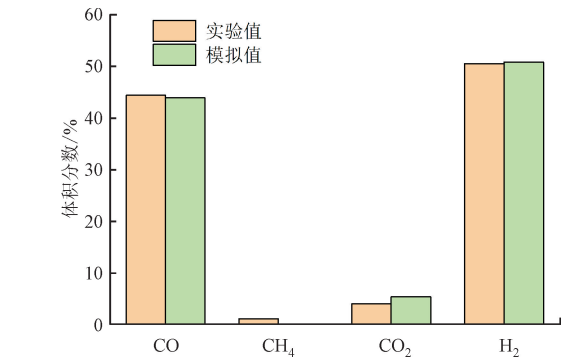


图 2 兰炭化学链气化实验结果与模拟结果对比
Fig.2 Comparison of experimental and simulation results for semi-coke CLG

2.2 兰炭化学链系统自热运行参数优化

2.2.1 反应器温度的影响

兰炭化学链气化的主要产物为 CO 、 H_2 、 CH_4 和 CO_2 ,其中温度是影响兰炭化学链气化过程中反应速率及合成气产率的重要因素之一。通过对气化反应器和空气反应器温度的分析,来获得气化产物分布。模拟条件为反应器操作压力设置 0.1 MPa,水碳摩尔比为 1。兰炭化学链气化系统自热运行时,气化反应器温度(900~975 $^{\circ}\text{C}$)和空气反应器温度(1 000~1 100 $^{\circ}\text{C}$)^[24]对系统产生合成气影响的结果如图 3 所示。可以看出,当气化反应器温度分别为 900、925、950、975 $^{\circ}\text{C}$ 时,空气反应器温度从 900 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 975 $^{\circ}\text{C}$, CO_2 的生成量逐渐增加,而 H_2 、 CO 和 CH_4 的浓度逐渐减少。这是因为气化反应器温度一定时,空气反应器温度升高导致载氧体的循环量增加,兰炭化学链气化自热运行时的参数如表 4 所示。

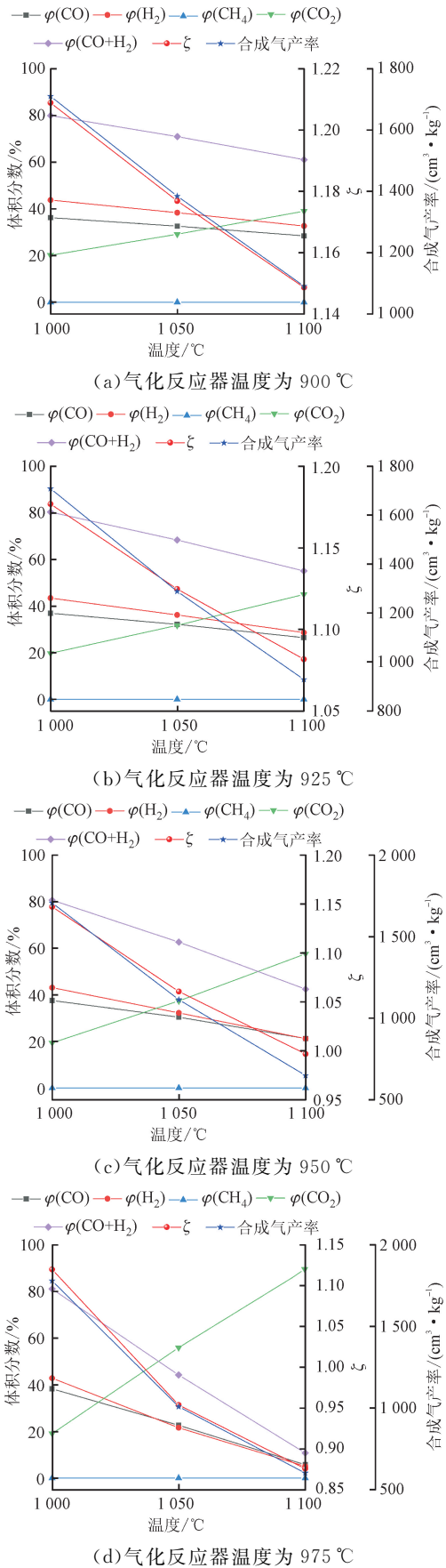


图 3 空气反应器温度对兰炭化学链气化的影响

Fig.3 Effect of air reactor temperature on semi-coke CLG

表 4 兰炭化学链气化自热运行时的参数
Table 4 Autothermal operation parameters in semi-coke CLG

气化反应 器温度/℃	空气反应 器温度/℃	载氧体/ (t·h ⁻¹)	载热体/ (t·h ⁻¹)	载热体、 载氧体之比
900	1 000	159.63	2 600.43	16.29
	1 050	227.64	2 382.36	10.44
	1 100	288.88	2 183.41	7.56
925	1 000	160.01	3 457.77	21.61
	1 050	247.56	3 093.73	12.49
	1 100	322.67	2 774.21	8.59
950	1 000	160.37	5 172.12	32.25
	1 050	284.19	4 417.88	15.55
	1 100	381.21	3 806.15	9.98
975	1 000	160.71	10 314.67	64.18
	1 050	375.03	7 736.30	20.63
	1 100	519.02	5 851.43	11.27

高载氧体循环量使得可参与氧化反应的载氧体量增加,消耗了气化反应器产生的部分合成气,从而促进合成气的进一步氧化,导致 CO₂ 浓度增加,而 H₂、CO 和 CH₄ 的浓度下降,合成气总浓度和合成气产率均呈现下降趋势。由此可见,当气化反应器温度固定时,为了获得更高的合成气产率,应降低两反应器间的载氧体循环量。基于上述分析,选择 1 000 ℃ 作为空气反应器的温度,此时载氧体的循环量更低,合成气产率为 1 700 cm³·kg⁻¹。当空气反应器温度为 1 000 ℃ 时,结合图 3 可以看出,ξ 从气化反应器温度为 900 ℃ 时的 1.21 下降至 975 ℃ 时的 1.12,合成气的体积分数分别从气化反应器为 900 ℃ 时的 79.89% 上升至 975 ℃ 时的 80.99%,仅提升了 1.10%,而气化反应器的温度升高导致载氧体和载热体的循环量增加,这与文献[25]结果一致。随着气化反应器温度升高,为了维持系统的自热,需要额外的能量输入,因此载氧体和载热体的循环量必须增加,以确保足够的热量从空气反应器传输到气化反应器。同时,载热体与载氧体的比从 16.29 倍增加到 64.18 倍。为了减轻设备的运行负荷,节约运行成本,优先采取气化反应温度为 900 ℃。

2.2.2 水碳摩尔比的影响

水碳摩尔比 β 在化学链气化系统中起着至关重要的作用,直接影响系统的流动性和运行特性。水蒸气作为气化过程中重要的反应物,与碳发生反应生成合成气。增加水蒸气的供给通常能够提高气化反应速率,促进水蒸气与碳之间的反应生成合成气。

较高的蒸汽流率有助于保持反应的高效性,并增加气化产物的生成量。然而,较低的蒸汽流率可能导致气化反应的不完全性,从而减少气化产物的产量,甚至使气化过程变得不稳定^[26]。

气化反应器温度为 900 ℃、空气反应器温度为 1 000 ℃ 条件下,不同水碳摩尔比下系统自热运行时合成气体积分数、ξ 和合成气产率的结果如图 4、图 5 所示。从图 4 可以看出,随着水碳摩尔比的增加,CO、CH₄ 的体积分数降低,而 H₂、CO₂ 的体积分数则上升。水蒸气的增加有助于水煤气反应的进行(C+H₂O→CO+H₂),从而生成更多的 H₂。因此,随着水碳摩尔比的增加,H₂ 的体积分数也随之上升。同时,随着水碳摩尔比的增加,系统内水蒸气分压上升,促使水蒸气与 CO 反应生成 CO₂(CO+H₂O→CO₂+H₂),反应趋向正向进行,导致 CO₂ 的体积分数会上升。过量的水蒸气促进了这一反应,使得更多的 CO 转化为 CO₂。然而,过量的水蒸气可能会导致系统热量的损失,降低气化反应效率,使得合成气的总体积分数下降。

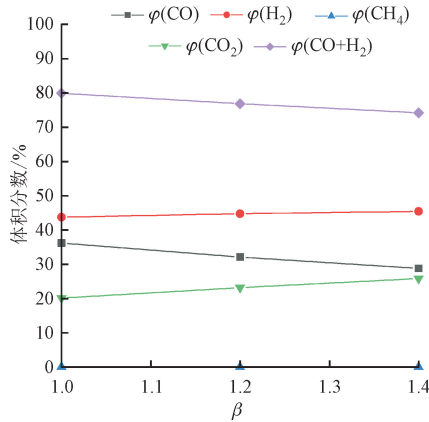


图 4 水碳摩尔比对兰炭化学链气化气体体积分数的影响
Fig. 4 Effect of water to carbon molar ration on the gas concentration in semi-coke CLG

水碳摩尔比对兰炭化学链气化的 ξ 和合成气产率的影响如图 5 所示,可知随着水碳摩尔比的增加,气化产物中的 ξ 逐渐增加,但合成气产率降低。这是由于 CO 体积分数的降幅高于 H₂ 体积分数增加的幅度,而且随着蒸汽流速的增大,系统自热平衡所需的固体循环流率增加,导致部分合成气被消耗用于燃烧放热^[25]。为了优化合成气的产率和浓度,水碳摩尔比需要在一定范围内调节,以平衡水蒸气对反应速率、气体生成和反应温度的影响。因此,水碳摩尔比应控制在 1.1~1.3 之间,对应的水流量为

99.91~118.07 t·h⁻¹。当水碳摩尔比为1.2时,水蒸气流量为108.99 t·h⁻¹。

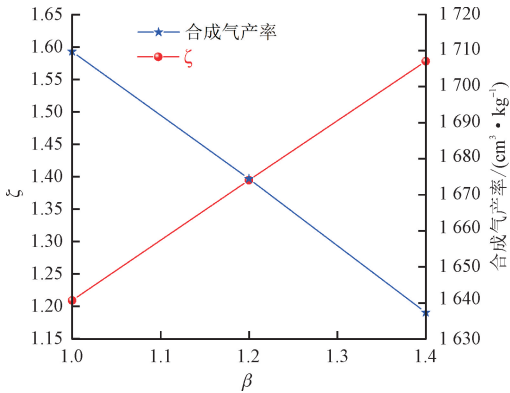


图 5 水碳摩尔比对兰炭化学链气化 H₂/CO 和合成气产率的影响

Fig. 5 Effect of water to carbon molar ration on the H₂/CO and syngas yield in semi-coke CLG

综上所述,兰炭化学链气化系统最佳自热运行条件如下:兰炭气化反应器温度为 900℃,空气反应器温度为 1 000℃,水蒸气流量为 108.99 t·h⁻¹,空气流量为 247.25 t·h⁻¹,载氧体 CaSO₄/Fe₂O₃ 与兰炭给料量的质量比为 1.92,载热体 Al₂O₃ 与载氧体 CaSO₄/Fe₂O₃ 的质量比为 16.29。

反应温度对气化反应器热负荷的影响如图 6 所示,当气化反应温度为 900℃,系统稳定运行时,载氧体的流量为 167.10 t·h⁻¹,载热体的流量为 2 722.17 t·h⁻¹,系统热负荷为 0。载氧体和载热体放热量是一定的,当温度升高时,会促进气化反应,放热量不足以维持反应,则系统温度会降低;温度降低,反应速度降低,吸热量减少,系统温度会升高。系统表现出负反馈特性。

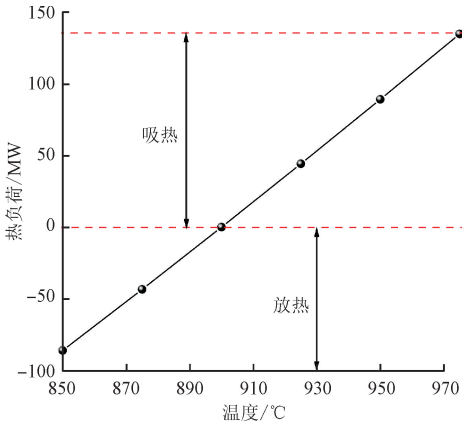


图 6 反应温度对气化反应器热负荷的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on heat duty of gasification reactor

2.3 平衡计算

2.3.1 相平衡

空气反应器是载氧体再生的重要部分,其主要作用是通过将载氧体与空气接触,使其在高温条件下发生氧化还原反应,从而恢复载氧体的氧化态,并为下一个循环提供充足的氧。本文以 Fe₂O₃、CaSO₄ 为载氧体的化学链气化过程,重点探讨其在空气反应器中实现相平衡的行为。Fe₂O₃ 的氧化过程为 4Fe₃O₄+O₂→6Fe₂O₃,该反应为强烈放热反应,具有较高的热力学稳定性。在 800~1 000℃ 较高温度下,Fe₂O₃ 能够迅速从 Fe₃O₄ 的氧化态恢复为 Fe₂O₃,确保载氧体的循环使用并释放大热量。CaSO₄ 在空气反应器中的氧化反应为 CaS+2O₂→CaSO₄,这一氧化过程同样是放热反应,释放热量并促进载氧体的再生。

空气反应器载氧体相平衡示意图如图 7 所示,空气与载氧体摩尔量之比 α 与载氧体流量的关系结果表明,随着空气与载氧体摩尔量比的增加,FeO 逐渐被氧化为 Fe₃O₄,进一步增加空气流量时,Fe₃O₄ 又会被氧化为 Fe₂O₃。当空气与载氧体摩尔量比达到 13.8 时,FeO 被完全氧化为 Fe₂O₃。对于 CaSO₄ 而言,当空气与载氧体摩尔比为 13 时,CaS 被完全氧化为 CaSO₄。在空气反应器中,Fe₂O₃ 和 CaSO₄ 的氧化反应需要满足热力学平衡条件,以最大化氧化效率。平衡条件涉及反应温度、氧分压以及载氧体的活性等因素。在高温条件下,Fe₂O₃ 的氧化态稳定性较高,且其相平衡易于维持,CaSO₄ 在高温下可能因氧分压波动而发生部分分解为 CaO 和 SO₂。因此,在实际应用中,需精确控制空气流量和氧含量,以维持 CaSO₄ 的稳定性,Fe₂O₃、CaSO₄ 作为载氧体,在空气反应器中的相平衡行为影响着化学链气化的氧传递能力和系统热效率。

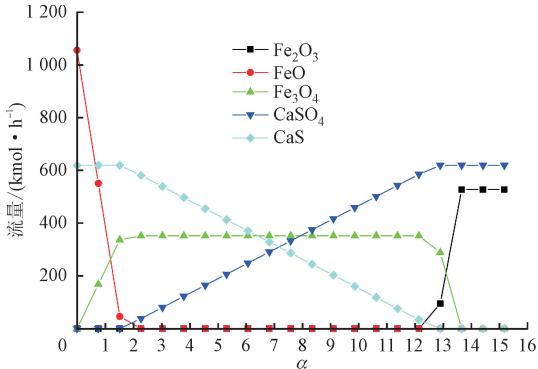


图 7 空气反应器载氧体相平衡示意图

Fig. 7 Phase equilibrium diagram of oxygen carrier in the air reactor

表 7 常规兰炭气化和兰炭化学链气化系统热效率分析

Table 7 Thermal efficiency of conventional gasification and CLG for Semi-coke

参数	数值	
	常规气化	化学链气化
$q_{CO}/(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$	2 587.89	2 573.18
$q_{H_2}/(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$	3 606.35	3 632.09
$q_{CH_4}/(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$	0.22	0.28
空分能耗/MJ	68 885.73	
热效率/%	80.51	83.81

3 结 论

本文建立了 2 000 t/d 的兰炭化学链气化模型,通过模拟结果与实验结果的对比验证了模型的准确性,确定了兰炭化学链反应系统的最佳自热运行条件,并与常规兰炭气化系统的热效率进行了对比。结合相平衡和物料衡算对系统进行了可行性研究。这些研究结果对兰炭化学链气化技术在工程应用过程中的发展具有重要意义,得到如下主要结论。

(1)当兰炭的给料量为 $83.33 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,气化反应器温度在 $900 \sim 975 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和空气反应器温度在 $1\,000 \sim 1\,100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内自热运行进行优化时,气化反应器的最佳温度为 $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$,空气反应器温度为 $1\,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。此时,载氧体的循环量更低,获得更高产率的合成气为 $1\,700 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2)系统自热运行时,随着水碳摩尔比的增加,气化产物中 ξ 逐渐增大,合成气产率降低。水碳摩尔比应保持在 $1.1 \sim 1.3$ 之间,对应的水流量为 $99.91 \sim 118.07 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(3)兰炭化学链系统的最佳自热运行条件为:兰炭气化反应器温度 $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$,空气反应器温度 $1\,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$,空气流量 $247.25 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$,载氧体 $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与兰炭给料量的质量比 1.92 ,载热体 Al_2O_3 与载氧体 $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的质量比为 16.29 。气化反应单元出口中合成气的质量流量为 $80.13 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$,载氧体通过与空气反应实现了完全再生。

(4)整体上,由于省去了空分制氧过程,兰炭化学链气化系统的热效率为 83.81% ,高于常规兰炭气化系统的热效率 80.51% ,表现出显著的性能优势和发展潜力。

(5)兰炭化学链气化系统具有负反馈特性,系统能够保持稳定运行,但仍存在一些局限性。系统在工业化过程中面临复杂的技术和经济问题,尤其是

在大规模应用时,由于较大载氧体量的使用,设备投资和运行维护成本可能较高。

参考文献:

[1] 张相平,马宝岐,周秋成,等. 榆林兰炭产业升级版的研究 [M]. 西安: 西北大学出版社, 2017.

[2] 马宝岐,张秋民. 半焦的利用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.

[3] 邹亮,王鹏飞,吴治国,等. 低阶煤固定流化床热解及半焦气化实验研究 [J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(6): 5-11.

ZOU Liang, WANG Pengfei, WU Zhiguo, et al. Experimental study of low-rank coal pyrolysis and char gasification in fixed fluidized bed reactor [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2018, 49(6): 5-11.

[4] 汪寿建. 兰炭固定床连续气化制备清洁燃料气的应用与实践 [J]. 化肥设计, 2017, 55(5): 5-10.

WANG Shoujian. Application and practice of continuous preparation of clean fuel gas though coal gasification in semi-coke fixed bed [J]. Chemical Fertilizer Design, 2017, 55(5): 5-10.

[5] BAI Yonghui, WANG Yulong, ZHU Shenghua, et al. Synergistic effect between CO_2 and H_2O on reactivity during coal chars gasification [J]. Fuel, 2014, 126: 1-7.

[6] 申恬,王永刚,林雄超,等. 氧气对褐煤水蒸气气化半焦的活化及机理 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46(11): 1288-1297.

SHEN Tian, WANG Yonggang, LIN Xiongchao, et al. Activation and mechanism of O_2 on chars from lignite steam gasification [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(11): 1288-1297.

[7] 景旭亮,马志超,张正旺,等. 加氢气化半焦干粉气化可行性研究 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2018(2): 49-52.

JING Xuliang, MA Zhichao, ZHANG Zhengwang, et al. Feasibility study on hydrogenation gasification of semi-coke dry powder [J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2018(2): 49-52.

[8] 方顺利,姚伟,刘家利,等. 乌拉盖褐煤半焦气化特性试验 [J]. 热力发电, 2017, 46(12): 75-79.

FANG Shunli, YAO Wei, LIU Jiali, et al. Experimental study on gasification characteristics of Wulagai lignite semi-coke [J]. Thermal Power Generation, 2017, 46(12): 75-79.

[9] LIU Siqi, HE Fang, ZHAO Kun, et al. Long-term coal chemical looping gasification using a bimetallic oxygen carrier of natural hematite and copper ore [J]. Fuel, 2022, 309: 122106.

- [10] ZHAO Kun, FANG Xiaojie, HUANG Zhen, et al. Hydrogen-rich syngas production from chemical looping gasification of lignite by using NiFe_2O_4 and CuFe_2O_4 as oxygen carriers [J]. *Fuel*, 2021, 303: 121269.
- [11] ZHOU Huan, YI Qun, WEI Guoqiang, et al. Reaction performance and lattice oxygen migration of $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ oxygen carrier in methane-carbon dioxide reaction system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55): 30254-30266.
- [12] GUAN Yu, LIU Yinhe, WANG Bo, et al. Reaction characteristics and lattice oxygen transformation mechanism of semi-coke chemical looping gasification with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 369: 133291.
- [13] GUAN Yu, LIU Yinhe, LIN Xiaolong, et al. Research progress and perspectives of solid fuels chemical looping reaction with Fe-based oxygen carriers [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(23): 13956-13984.
- [14] ZHOU Huan, WEI Guoqiang, YI Qun, et al. Reactivity investigation on chemical looping gasification of coal with iron-manganese based oxygen carrier [J]. *Fuel*, 2022, 307: 121772.
- [15] ZENG Liang, HE Feng, LI Fanxing, et al. Coal-direct chemical looping gasification for hydrogen production: reactor modeling and process simulation [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(6): 3680-3690.
- [16] MU Lin, XIE Pengwei, SUN Meng, et al. Process simulation of biomass looping gasification with the integrated gasification combined cycle (BCLG-IGCC) system: coupled-parameter effect and thermodynamic analysis [J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*. (2024-03-20) [2024-12-12]. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05504-6>.
- [17] SAQLINE S, CHUA Z Y, LIU Wen. Coupling chemical looping combustion of solid fuels with advanced steam cycles for CO_2 capture: a process modelling study [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 244: 114455.
- [18] ZHOU Huairong, MENG Wenliang, WANG Dongliang, et al. A novel coal chemical looping gasification scheme for synthetic natural gas with low energy consumption for CO_2 capture: modelling, parameters optimization, and performance analysis [J]. *Energy*, 2021, 225: 120249.
- [19] STRÖHLE J, ORTH M, EPPEL B. Design and operation of a 1 MWth chemical looping plant [J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1490-1495.
- [20] 冯宜鹏, 魏国强, 黄振, 等. 基于 Aspen Plus 的生物质化学链气化耦合 CO_2 裂解模拟研究 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2022, 38(6): 1456-1466.
- FENG Yipeng, WEI Guoqiang, HUANG Zhen, et al. Study on the simulation of biomass chemical looping gasification coupled with CO_2 pyrolysis based on Aspen plus [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2022, 38(6): 1456-1466.
- [21] 雷昕儒, 孙喆. 煤化学链气化制甲醇工艺模拟与技术经济分析 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2021, 46(1): 99-106.
- LEI Xinru, SUN Zhe. Process simulation and techno-economic analysis of methanol production via coal chemical looping gasification [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2021, 46(1): 99-106.
- [22] 张坤, 王庆宇, 何德民, 等. 煤热解-化学链气化耦合工艺流程模拟 [J]. *化学工程*, 2019, 47(6): 74-78.
- ZHANG Kun, WANG Qingyu, HE Demin, et al. Process simulation of coal pyrolysis coupled with chemical looping gasification [J]. *Chemical Engineering (China)*, 2019, 47(6): 74-78.
- [23] SCHUSTER G, LÖFFLER G, WEIGL K, et al. Biomass steam gasification-an extensive parametric modeling study [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 77(1): 71-79.
- [24] MARX F, DIERINGER P, STRÖHLE J, et al. Design of a 1 MWth pilot plant for chemical looping gasification of biogenic residues [J]. *Energies*, 2021, 14(9): 2581.
- [25] 袁鹏星, 郭庆杰, 胡修德, 等. 3 MWth 煤化学链气化商业示范装置的自热运行和参数分析 [J]. *过程工程学报*, 2023, 23(4): 616-626.
- YUAN Pengxing, GUO Qingjie, HU Xiude, et al. Autothermal operation and parametric analysis of commercial demonstration unit of 3 MWth coal chemical looping gasification [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2023, 23(4): 616-626.
- [26] 任天, 胡修德, 安梅, 等. 1 MWth 煤化学链气化过程模拟 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2020, 36(6): 1253-1261.
- REN Tian, HU Xiude, AN Mei, et al. Simulation of 1 MWth coal chemical looping gasification process [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2020, 36(6): 1253-1261.
- [27] MOROSUK T, TSATSARONIS G, TESCH S. Comparative evaluation of cryogenic air separation units from the exergetic and economic points of view [M]// MOROSUK T, SULTAN M. *Low-temperature Technologies*. Rijeka, Croatia: IntechOpen, 2019.

(编辑 赵炜)