



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204803273 U

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201390000581. 8

代理人 吴鹏 马江立

(22) 申请日 2013. 04. 23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C10J 3/02(2006. 01)

102012013139. 9 2012. 07. 03 DE

C02F 1/42(2006. 01)

C02F 1/44(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/058337 2013. 04. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/005738 EN 2014. 01. 09

(73) 专利权人 乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 F·茹达斯 G·阿鲁穆加姆
M·绍尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

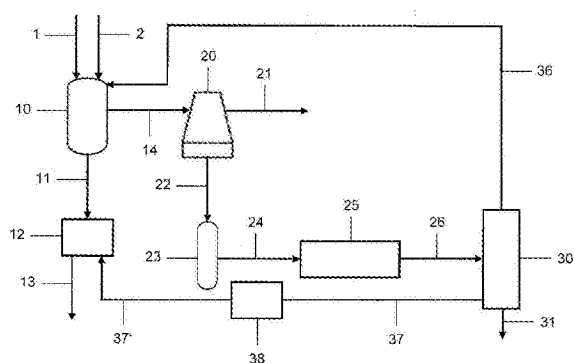
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 实用新型名称

用于使含碳固体气化的设备

(57) 摘要

用于使含碳固体气化的设备,该设备具有气化反应器、分离装置和水净化装置,在所述气化反应器中所述固体至少部分地转化为CO和H₂,在所述分离装置中从通过所述气化获得的粗合成气分离含水液体流,在所述水净化装置中净化所述含水流,其中,所述水净化装置设计成使得所述含水流分离成具有不同纯度的三个流,并且所述水净化装置经由管道与蒸汽净化装置连接,和/或经由管道与固体浆化装置、优选另外的灰烬处理装置或通向所述反应器中的用于浆状物的管道连接,和/或经由管道与所述气化反应器连接。



1. 一种用于使含碳固体气化的设备,该设备具有气化反应器(10)、分离装置(23)和水净化装置(30),在所述气化反应器中所述固体至少部分地转化为CO和H₂,在所述分离装置(23)中从通过所述气化获得的粗合成气分离含水液体流,在所述水净化装置中净化所述含水流,所述设备的特征在于,所述水净化装置(30)设计成使得所述含水流分离成具有不同纯度的三个流,并且所述水净化装置(30)经由管道(31)与蒸汽净化装置连接,和/或经由管道(37)与固体浆化装置、优选另外的灰烬处理装置(12)或通向所述反应器(10)中的用于浆状物的管道连接,和/或经由管道(36)与所述气化反应器(10)连接。

2. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述分离装置(23)为冷凝器或分滴器。

3. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述气化反应器(10)为固定床反应器。

4. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述蒸汽净化装置包括蒸汽发生器。

5. 根据权利要求4所述的设备,其特征在于,所述蒸汽发生器经由将所产生的蒸汽引导至气化反应器(10)中的管道与气化反应器(10)连接。

6. 根据权利要求4所述的设备,其特征在于,所述蒸汽发生器经由将所产生的蒸汽引导至下游涡轮机的管道连接至下游涡轮机。

用于使含碳固体气化的设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于使含碳固体气化的方法和设备,其中在第一方法步骤中固体在气化期间至少部分地转化为 CO 和 H_2 ,在第二方法步骤中分离含水流,并且在第三方法步骤中将在第二方法步骤中获得的含水流经历水净化。

背景技术

[0002] 气化称为化学-物理过程,在该化学-物理过程中固体物质的至少一部分转移至气态最终产物中。气态的最终产物是主要由一氧化碳 (CO) 和氢 (H_2) 组成的混合物。许多迄今为止仅不完全地了解的反应同时进行。实际的气化由固体的放热燃烧实现。该反应的产物可与固体和另外引导的蒸汽进一步反应或彼此之间进行反应。除燃烧反应外,所有基本反应为平衡反应,使得转化也能够以逆向进行。在煤气化反应中比较高的温度 (600 至 1600°C) 下,产物气体的组分通常非常接近平衡。

[0003] 原则上,已知三种不同类型的用于固体气化的方法:在流化床中的气化、在由固体构成的固定床中的气化和最后在气流床反应器中的气化。

[0004] 不管如何实现气化反应,随后都必须净化所述方法中获得的合成气体 CO 和 H_2 。由于在反应期间需要蒸汽作为离析物并且水为可能的反应产物之一,所以尤其必须从气体流除去水。

[0005] 在分离的水流中含有诸如固体、氨、酚类化合物等其它杂质,使得水流必须被净化。

[0006] 例如从 DE 41 07 109 C1 中已知这种方法。使用含有氧和蒸汽的气化介质在 10 至 100 巴的范围内的压力下使固体燃料气化以产生粗煤气 (raw gas)。来自气化器的粗煤气冷却到 20 至 200°C 的温度,由此获得富含水的冷凝物。使冷凝物分离并至少部分地蒸发,其中分别取出冷凝物蒸汽和含盐的卤水。燃烧含盐的卤水,将冷凝物蒸汽部分地加入至经净化的粗煤气。

[0007] DE 35 15 484 描述了在充有循环水的洗涤器-冷却器中冷却在产物气体的逐步冷却时获得冷凝物,由此将大部分卤素洗出。具有在 120 至 220°C 的温度的用过的洗涤水膨胀至较低压力,由此获得闪蒸蒸汽和液相。排出几乎没有卤素的闪蒸蒸汽,使大部分液相再次进入洗涤器-冷却器,并且将残留液相供给到处置装置。

[0008] DE 32 07 779 A1 描述了使从合成气体获得的冷凝物膨胀并且供给到分离机件,从该分离机件取出主要由水组成的冷凝相。在冷凝相用于冷却粗煤气流之前,冷凝相与较冷的气体直接接触而冷却。受热的、含有蒸汽的冷却气体供给至燃烧器且例如用于加热反应器。

[0009] DD 147679 描述了大体由水组成的流的再循环,所述流源于水流旋流器,在该水流旋流器中从固体含量低的流分离固体含量高的流。固体含量低的溢流流 (overflow stream) 与气化器的离析物流混合并用作反应中所需的蒸汽的源。固体含量高的底流流 (underflow stream) 在大气压力下蒸馏以进一步净化。

[0010] 最后,GB 2 198 744 A 描述了固定床中的煤气化,在所述固定床中,在气体分离之后废水流引导至蒸发机件中。气态成分从所述蒸发机件再循环至作为气化介质的反应器中。

[0011] 另外,从完全不同的方法中已知部分地含有大部分固体的水流的再循环。例如,US 5,586,510 描述在回转炉中生产水泥,在回转炉中在水泥生产时所获得的淤泥再循环至回转炉中,在回转炉中雾化 / 原子化并且燃烧。

[0012] 所有所述方法的共同之处是大量废水不能在方法中进一步利用。因此,需要昂贵和高成本的废水后处理装置以便处理一个或多个流,使得在处置期间遵守环境标准。

发明内容

[0013] 因此,本发明的目的是减少固体气化时产生的废水。

[0014] 根据本发明,通过具有权利要求 1 的特征的方法实现该目的。含碳固体物质在存在氧和蒸汽的情况下气化并至少部分地转化为一氧化碳和氢。然后,所产生的气体混合物供给至分离装置,在分离装置中从气态部分分离液态部分,由此获得所谓的粗煤气流和含水流。最后含水液体流经历水净化。

[0015] 根据本发明,实现水净化以获得不同纯度的三个流。第一流的纯度最高,几乎仅由水组成,并具有以下组分:

[0016] 表 1:第一流中包含的物质

[0017]

pH		7 - 8
铁 (Fe) 的总量	μg/l	<200 优选< 20
铜 (Cu) 的总量	μg/l	<30 优选< 3
二氧化硅 (SiO ₂) 的总量	μg/l	<200 优选< 20
钠 (Na) 的总量	μg/l	<100 优选< 10
有机成分 (化学需氧量, 简称 COD)	μg/l	<2000 优选< 200
在 25℃ 下的电导率	μS/cm	< 0.2-2 优选< 2
氧 (O ₂)	μg/l	50-1000 优选 50-250

[0018] 因此, 该流适合用于蒸汽发生。当该流未达到这些极限值时, 第一流可用作设备内部的冷却水。

[0019] 第二流具有中等纯度。

[0020] 表 2 : 第二流中包含的物质

[0021]

有机成分（化学需氧量，简称 COD）	mg/l	100 - 10,000
有机成分（生物化学需氧量，简称 BOD）	mg/l	10 - 1000
氨态氮（简称 $\text{NH}_4\text{-N}$ ）	mg/l	5 - 500
硝态氮（简称 $\text{NO}_3\text{-N}$ ）	mg/l	5 - 1000
磷酸盐磷（简称 $\text{PO}_4\text{-P}$ ）	mg/l	2 - 100
悬浮固体的总含量（简称 TSS）	mg/l	5 - 1000
溶解固体的总含量（简称 TDS）	mg/l	100 - 25,000

[0022] 第三流具有最低的纯度并且带有最高的固体含量：

[0023] 表 3：第三流中包含的物质

[0024]

有机化合物	wt-%	5-80
含有氮和 / 或磷的化合物	wt-%	1-5
金属氢氧化物	wt-%	5-15

[0025] 根据本发明的方法提供了这三个流中的每个流的再循环。将具有最高纯度的水流供给至蒸汽发生器的进水口；将具有中等纯度的水流供给至气化反应器中所获得的灰烬的另外的处理装置；和 / 或具有最低纯度的并且固体含量高的水流引导回气化反应器中。

[0026] 特别有利的是，所有三个流在气化单元本身的内部再循环。在该方法中所获得的废水的量不仅可大大减小，而是实际上可完全地降至零。

[0027] 同时，具有中等纯度和最低纯度的流也能共同地再循环至气化区中，由此可实现所包含的有机成分的特别高的利用率。

[0028] 在某种程度上，第一流的纯度未达到蒸汽发生所需的纯度。在 pH 值相同的情况下，它的组分与表 1 所示的浓度相比，各个成分的浓度为三倍，个别甚至为六倍。具有该组分的流可在工艺的任意位置用作冷却水流而所述冷却水不会蒸发或可加入至气化设备的冷却塔。

[0029] 在本发明的一个有利的方面，通过在第一步骤中具有最低纯度的流由倾析来分离。可以例如通过蒸发进一步地降低含水量。在第二步骤中，随后剩余流供给至反渗透装置。反渗透是用于浓缩溶解在液体中的物质的物理过程，在反渗透中利用压力将自然渗透过程反向。特定物质的浓度应该降低的介质由半渗透膜与所述浓度应该提高的介质分离。在本实例的情况下，进入的水流中固体的浓度应该降低且在具有最低纯度的离开流中应该提高。浓度应该提高的介质暴露于必须比由浓度均衡所需的渗透而获得的压力高的压力。这导致颗粒与传播方向相反地迁移。在本发明的方法中，优选得到的经净化的第一流再次经历第二次反渗透，以便获得具有最高纯度的流和具有中等纯度的流。

[0030] 也可通过位于反渗透装置上游的离子交换器来获得具有中等纯度的流的一部分。随后将来自离子交换器和反渗透装置的具有中等纯度的两个部分流混合。

[0031] 在分离三个流之前和 / 或在分离具有最低纯度的流——其含水量低于 89wt-%、优选低于 50wt-% 且特别优选低于 30wt-%——与反渗透装置之间,可提供更多净化步骤,例如脱氮、硝化和 / 或有机化合物的除去。

[0032] 脱氮应理解为通过粘附于膜的特定非自养细菌和一些自养细菌将硝酸盐 (NO_3) 中的氮转化为氮分子 (N_2)。在利用细菌来产生能量的该过程中,在不存在氧分子 (O_2) 的情况下 (缺氧状况) 使用硝酸盐作为氧化剂 (氧化剂) 来使诸如有机物质、硫化氢 (H_2S) 和氢分子 (H_2) 的各种可氧化物质 (电子施主) 氧化。

[0033] 硝化表示氨 (NH_3) 细菌氧化为硝酸盐 (NO_3)。它由两个连结的局部过程组成:在第一局部过程中,使氨氧化为亚硝酸盐,该亚硝酸盐在第二局部过程中氧化为硝酸盐。

[0034] 优选通过并在无氧环境中使用细菌进行的厌氧处理来实现有机化合物的除去。

[0035] 此外,发现有利的是将用于气化过程的蒸汽供给系统内的蒸汽发生器产生的蒸汽例如用于预热例如蒸馏过程中的离析物和 / 或将蒸汽用于产生例如用于运转涡轮机的电能。因而,可以降低所述方法对水的需求。有利地,蒸汽发生器经由将所产生的蒸汽引导至下游涡轮机的管道连接至下游涡轮机。

[0036] 特别地,当在固定床反应器中实现气化时,应该冲掉在固定床反应器中获得的灰烬。为此,根据本发明的一个方案,使用具有中等纯度的水流。

[0037] 在固定床气化中,该灰烬通过诸如煤或生物质之类的含碳固体的反应获得并且经设置在固定床的底部区域内的格栅落下。为了进一步输送灰烬,引入水并因此冲掉灰烬。

[0038] 在于流化床中执行的气化过程中,发现特别有利的是还使中等纯度的流再循环至反应器中。

[0039] 在气流床气化中,推荐的是使具有中等纯度的流与作为浆状物引导至反应器中的离析物混合和 / 或在急冷后与渣 / 废水流混合。

[0040] 此外,可能有必要使具有最高纯度的水流和 / 或中等纯度的水流在再循环至蒸汽发生器或另一灰烬处理装置中之前经历进一步净化。这种进一步净化提供用于即使在大量污物由所使用的固体起始材料引导至该过程中时仍可大量地使废水流再循环。

[0041] 用于进一步净化的可能的过程可以是诸如芬顿反应 (使用通过铁盐催化的酸性介质中的过氧化氢使有机基质氧化)、臭氧化 (通过引导入臭氧消毒)、使用活性炭 (作为吸附剂) 和 / 或添加氢氧化钙 (用于通过离子交换降低水硬度) 的化学过程。也可设想使用其它沉淀剂或凝结剂。此外,还可使用分离器和 / 或污水处理设备。

[0042] 此外,本发明的一个有利的方面提供了固体在固定床中气化。

[0043] 在固定床气化中,发现有利的是将具有最低纯度的水流引导至固定床上方,其中尽可能精细分布地喷射该流。

[0044] 当使用气流床反应器时,可设想将具有最低纯度的水流经由供给管道直接进给至燃烧器火焰中。在流化床反应器中,还应该考虑流化床上方的雾化。当燃料在气流床气化中作为浆状物供给时,推荐的是流在进入反应 器区域之前与该浆状物混合。

[0045] 作为固体物质,一方面可使用煤。煤气化过程已实施数十年。另一方面,生物质也可用作原始材料,由此可将可再生的原材料转化为合成气体。特别地,在生物质气化时上述

过程很重要,因为大部分不可燃烧的材料通过水流排出。

[0046] 本发明还包括一种具有权利要求 9 的特征的用于使含碳固体物质气化的设备。相应地,该设备包括气化反应器、分离装置和水净化装置,在所述气化反应器中固体至少部分地转化为一氧化碳和氢,在所述分离装置中从液态水流分离粗煤气,在所述水净化装置中净化在分离装置中获得的液态水流。在水净化时,水分离成具有不同纯度的三个流。具有最高纯度的水流经由第一管道供给至蒸汽发生器的进水口;具有中等纯度的水流经由第二管道供给至用于来自气化反应器的灰烬的进一步处理的装置;和/或具有最低纯度的水流经由第三管道引导回气化反应器中。

[0047] 有利地,用于从液流分离气态部分的装置设计为冷凝器或分滴器(droplet separator)。设计为冷凝器的优点是气流同时进一步冷却。当使用分滴器时,气流可在之前冷却并且在冷却时取得的热能可用于其它位置。

[0048] 有利地,根据本发明的设备还包括气化反应器与分离装置之间的气体冷却装置,这在气液分离器作为分滴器形成且因而必须在方法中的其它位置实现冷却时是特别值得推荐的。此外,根据本发明的设备优选包括位于分离装置与另外的灰烬处理装置之间的氨回收装置。

[0049] 在气液分离时,通过倾析进一步分离所包含的来自气体冷却装置的液流,其中焦油、油、酚类化合物和氨(NH₃)大体上分离。

[0050] 可通过下游的 **Phenosolvan**[®] 过程实现水的进一步净化。在 **Phenosolvan**[®] 过程中,根据混合器-分离器原理使含有酚类化合物的水在多级抽提塔中与 **Phenosolvan**[®] 密切混合。在随后的相分离中,溶剂中存在最大部分的酚类化合物。该过程重复若干次,其中含有酚类化合物的水和溶剂以逆流引导。溶剂通过蒸馏与酚类化合物分离并且流回至抽提塔中以再次洗掉酚类化合物。

[0051] 在经过 **Phenosolvan**[®] 过程之后,可进行 CLL 过程(Chemie Linz-**Lurgi**[®])。

在该过程中,通过选择性汽提来从 **Phenosolvan**[®] 过程的冷凝物而除去酸性气体和氨。

[0052] 由于设备的此设计,特别是伴随着越来越严格的环境保护要求,可明显降低投资成本和运营成本,因为可完全或部分省去待处置的废水的昂贵的净化。通过将带有固体的主要部分的流引导回气化装置中,可省去利用能量成本高昂的干燥操作使固体与水分离。

[0053] 当具有中等纯度的水流用于冲掉灰烬时,可节省附加的新鲜水成本和具有中等纯度的水的进一步处理成本。

附图说明

[0054] 本发明的进一步特征、优点和可能的应用也可从下文对示例性实施例的描述和附图获得。所描述和/或所示出的所有特征或者以任意组合构成本发明的主题本身,其独立于在权利要求或它们的后续引用中的内容。

[0055] 在附图中:

[0056] 图 1 示出根据现有技术的具有废水后处理的常规气化方法的流程图;

[0057] 图 2 示意性地示出根据本发明的方法的流程图。

具体实施方式

[0058] 在如图 1 所示的常规方法中,固体经由管道 1 引导至气化反应器 10 中并且氧经由管道 2 引导。蒸汽经由相同或未示出的另一管道进给至反应器 10 中。由反应形成的气体混合物从反应器 10 经由管道 14 供给到气体冷却器 20。从该气体冷却器经由管道 21 取出所获得的粗合成气体。所获得的液体流经由管道 22 供给至气 / 液分离装置 23。该液体流从气 / 液分离装置经由管道 24 引导至氨回收装置 25 中。在气 / 液分离装置 23 与氨回收装置 25 之间可设置 **Phenosolvan**[®] 过程 (图 1 中未示出)。

[0059] 含水液体流从氨回收装置 25 经由管道 26 转移至水处理装置 30 中。一方面,含水废水从所述水处理装置经由管道 31 排出并且可能处理成使得废水可被处置。经由管道 32 取出流,该流包含大部分固体颗粒并且因此还称为渣流。包含固体的流供给至干燥器 33,在该干燥器中所包含的水通过供给能量而蒸发并且逸散到大气中。经干燥的渣然后例如可运至处置场。

[0060] 灰烬经由管道 11 从气化反应器 10 (特别是在它是固定床气化反应器时) 排出并将其供给至另外的灰烬处理装置 12。为了输送固体灰烬,借助所谓的补给水使得灰烬流可流动。补给水从源经由管道 40 进给至另外的灰烬处理装置 12 中。可流动的灰烬然后经由管道 13 取出。

[0061] 在该过程中,从废水后处理装置获得的水作为废水而处置,但不会再循环到过程中。作为替代,在该过程的另一些位置进给新鲜水。

[0062] 图 2 以流程图示出根据本发明的方法的构型,其中待气化的固体同样经由管道 1 供给到气化反应器 10 并且氧经由管道 2 供给。灰烬从气化反应器 10 经由管道 11 取出并且供给到另一灰烬处理装置 12。灰烬然后从该另外的灰烬处理装置经由管道 13 取出。

[0063] 在本发明所示的实施例中,气化器 10 设计成固定床反应器并且包括具有外水套的大体圆柱形垂直式反应器。煤或生物质从上方经流槽 (sluice) 引导至存在于反应器内部的固体分配器中,由此形成固定床,该固定床安设在布置于反应器 10 的下部区域的旋转格栅 (rotary grate) 上。氧和蒸汽也从该下部区域喷射。由于上升的热气体,所采用的煤或生物质的干燥以及所物理吸附的气体的解吸在气化器 10 的上部中发生。反应区位于干燥区下方,在反应区的上部中发生煤或生物质的脱气。在反应区内,在脱气之后煤或生物质根据 Boudouard 反应发生实际气化。在随后的最下部区内,发生煤或生物质的燃烧以及水煤气反应和水煤气变换反应。得到的灰烬经过格栅落下并从那进一步排出。以与从上方落下的煤或生物质逆向的逆流引导的热气体经由设置在固定床上方的排气孔取出。

[0064] 通过气化反应获得的气体混合物经由管道 14 从反应器 10 取出并且供给至冷却器 20。由于冷却而获得粗合成气体,该粗合成气体经由管道 21 取出。含水液体流经由管道 22 流至气液分离器 (分离装置) 23 中。当然还可设想的是,气体和液体的仅由气体冷却器 20 中的冷凝实现。

[0065] 所获得的液体从能够以冷凝器或分滴器形成的气 - 液分离器 23 经由管道 24 再循环到氨回收装置 25。在气 / 液分离装置 23 与氨回收装置 25 之间可设置 **Phenosolvan**[®] 过程 (图 2 中未示出)。管道 26 然后从氨回收装置 25 引入至水处理装置 30 中。在水处理

装置 30 中获得的水流分为三个流。具有最高纯度的流经由管道 31 供给到未示出的蒸汽发生器。在水处理装置 30 中产生的蒸汽然后用作实际气化过程中例如用于加热离析物的热载体,或用于下游涡轮机中的能量产生。原则上,还可设想将水流作为冷却剂进给至冷却回路中。该流的另外的未示出的净化装置可能是必要的。

[0066] 中等纯度的流经由管道 37 引导至另外的灰烬处理装置 12 并在灰烬处理装置 12 中用作流化剂。因此可完全地省去补给水的引入。可能的是,还可为管道 37 中的中等纯度的流设置另外的水净化装置 38。

[0067] 带有大部分固体的流最终经由管道 36 输送回气化器中。当反应器 10 设计为固定床反应器时,推荐的是将带有固体的流从上方喷至固定床上。因而,可以省去耗能的且因此昂贵的固体干燥。此外,可因此将仍包含的有价值的产物供给至气化器。

[0068] 利用该方法,可以提供固体气化,在该方法中不会获得废水。

[0069] 附图标记清单

- [0070] 1, 2 管道
- [0071] 10 气化反应器
- [0072] 11 管道
- [0073] 12 另外的灰烬处理装置
- [0074] 13, 14 管道
- [0075] 20 冷却器
- [0076] 21, 22 管道
- [0077] 23 分离装置
- [0078] 24 管道
- [0079] 25 氨回收装置
- [0080] 26 管道
- [0081] 30 水后处理装置
- [0082] 31, 32 管道
- [0083] 33 固体干燥装置
- [0084] 34-37 管道
- [0085] 38 水后处理装置
- [0086] 40 管道。

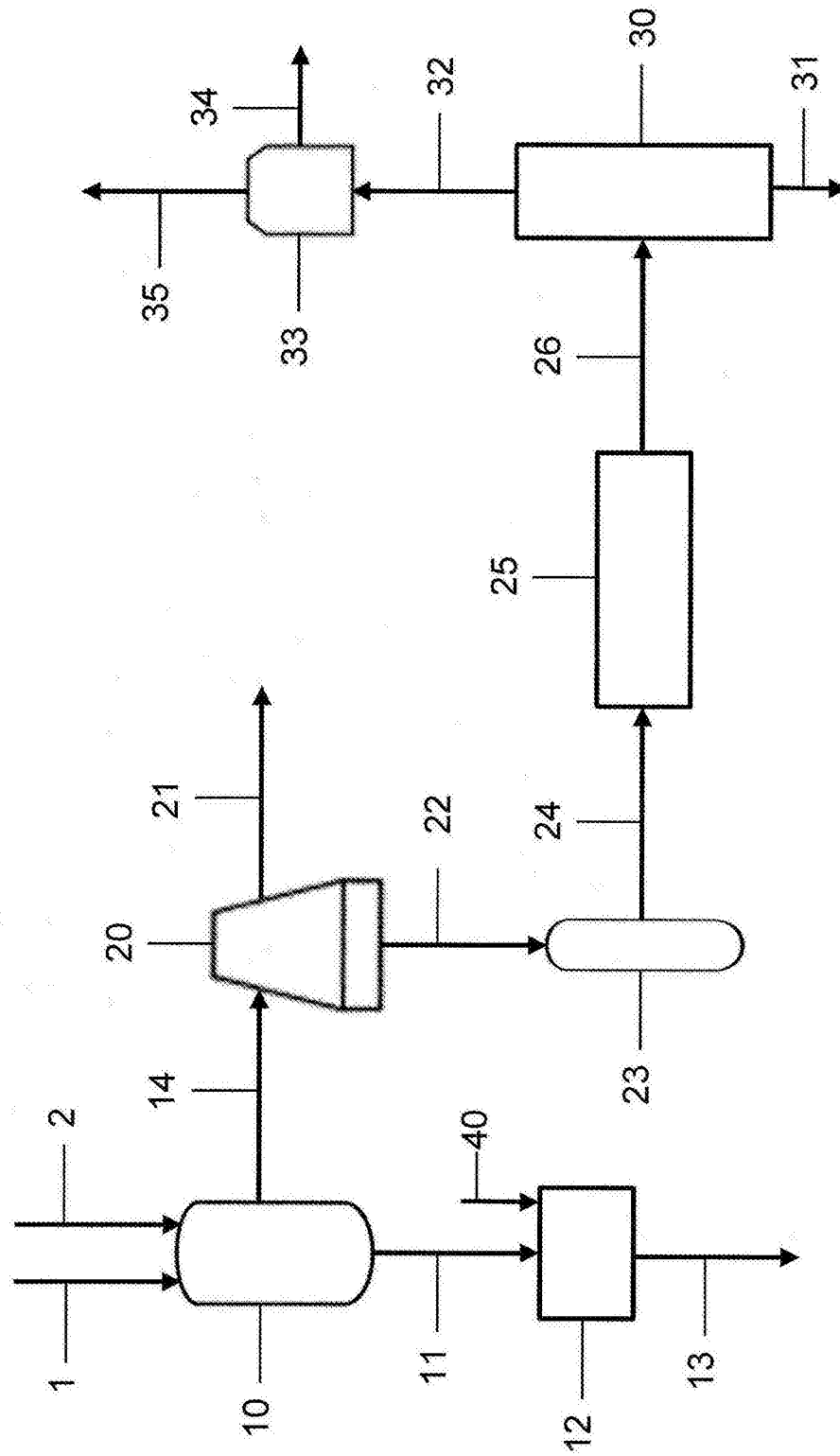


图 1

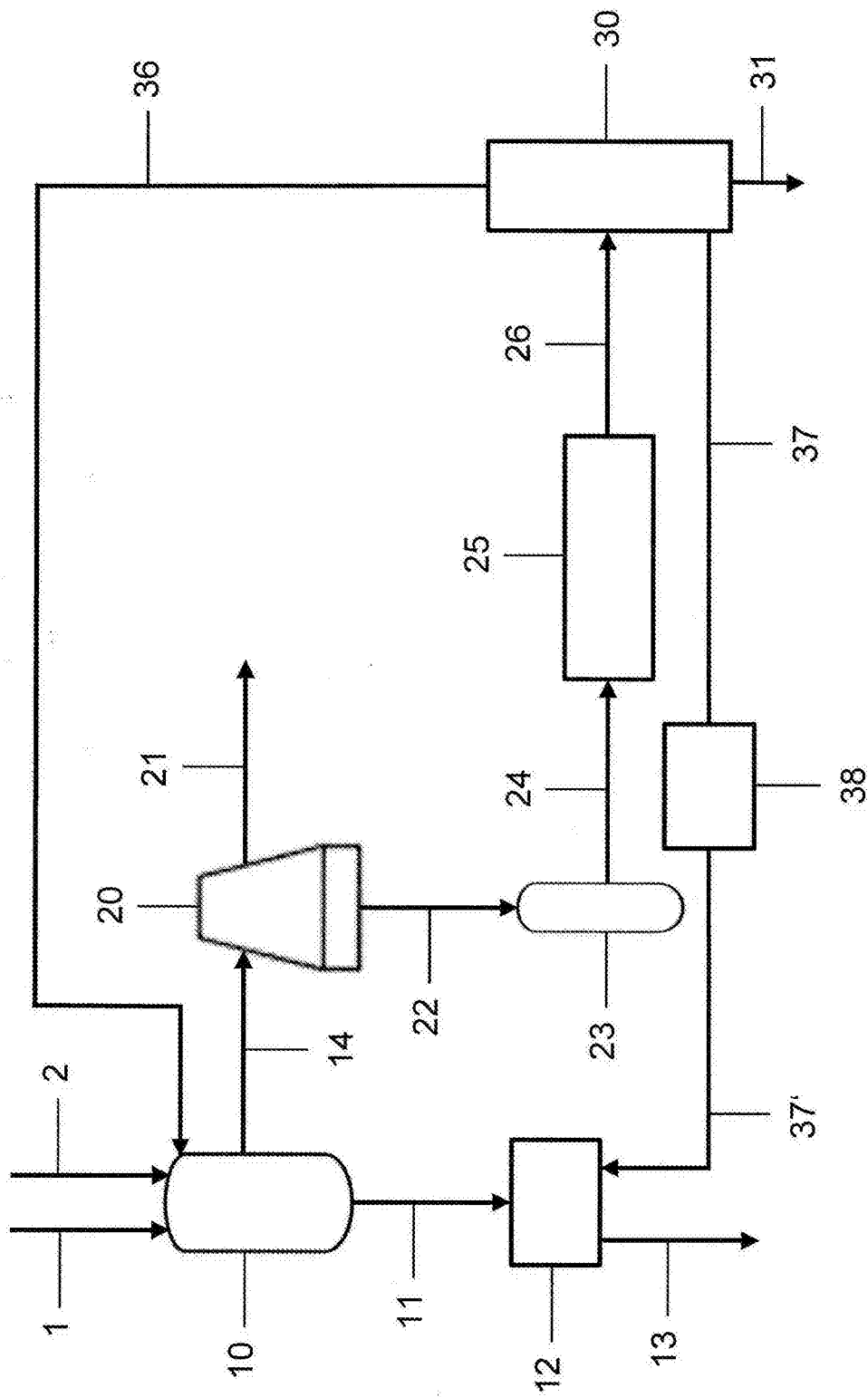


图 2