

煤炭职业教育课程改革规划教材

MEITAN ZHIYE JIAOYU KECHENG GAIGE GUIHUA JIAOCAI

煤炭气化技术

MEITAN QIHUA JISHU

● 主 编 陈国兆
副主编 刘永泽

煤炭工业出版社

煤炭职业教育课程改革规划教材

煤炭气化技术

主 编 陈国兆

副主编 刘永泽

主 审 王正荣

煤炭工业出版社

·北 京·

图书在版编目 (CIP) 数据

煤炭气化技术/陈国兆主编. --北京:煤炭工业出版社,
2011

煤炭职业教育课程改革规划教材

ISBN 978-7-5020-3876-2

I. ①煤… II. ①陈… III. ①煤气化-职业教育-教材
IV. ①TQ54

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 117573 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
网址: www.cciph.com.cn
煤炭工业出版社印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 11
字数 254 千字 印数 1—3 000
2011 年 8 月第 1 版 2011 年 8 月第 1 次印刷
社内编号 6686 定价 25.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

内 容 提 要

本书主要叙述了煤炭气化过程、煤炭性质对气化的影响、移动床气化技术、流化床气化技术、气流床气化工艺、气化炉的操作与管理、煤气的净化、煤炭气化过程的环保与安全等内容。本书可作为煤炭职业院校选煤专业教材，也可作为选煤厂技术人员的参考书。

前 言

为满足煤炭工业新形势对煤炭职业教育发展的要求，加快煤炭职业教育教材建设步伐，依据培养技术应用型专门人才的要求和煤炭行业的自身特点，在广泛调研和征求意见的基础上，本着科学性、实用性、先进性的编写指导思想，我们组织有关教师编写了本教材。本教材在编写过程中注重职业教育的特点，简化了理论体系，充分体现理论知识与新技术、新设备和新方法在煤炭生产实际中的应用，力求使所讲内容尽可能与现场实践相结合。

本教材由云南能源职业技术学院组织编写，由陈国兆任主编，刘永泽任副主编。具体编写分工如下：陈国兆编写第一、二、三、四、五、六章，刘永泽编写第七、八、九章和附录。全书由陈国兆统稿，王正荣主审。

本教材在编写过程中，得到云南能源职业技术学院资源与环境工程系煤化工教研室全体教师、云南省部分煤化工企业工程技术人员的大力支持和帮助，在此表示衷心感谢。并向被引用资料的编著者表示由衷的感谢！同时还要向在文字录入和图表处理工作中付出辛勤劳动的张晓霞、陈娅飞、王耀和马伦等表示谢意！

由于编者水平有限，书中可能存在错误和不妥之处，恳请有关专家和广大读者提出宝贵意见，以便再版时修改。

编 者

2011年5月

目 次

第一章 绪论	1
第一节 煤炭气化工业发展简史及发展趋势	1
第二节 煤炭气化在社会经济生活中的重要作用	4
第三节 煤炭气化技术的分类	5
第二章 煤炭气化过程	8
第一节 煤的热解及化学反应	8
第二节 气化物理化学基础	12
第三节 煤气的物理化学性质	19
第三章 煤炭性质对气化的影响	29
第一节 煤种对气化的影响	29
第二节 煤质对气化的影响	32
第四章 移动床气化技术	39
第一节 移动床气化原理	39
第二节 常压煤气发生炉	42
第三节 加压气化生产	70
第五章 流化床气化技术	89
第一节 常压流化床气化	89
第二节 加压流化床气化	92
第六章 气流床气化工艺	100
第一节 K-T 气化法	100
第二节 德士古气化工艺	104
第三节 工业上常用炉型的比较	110
第七章 气化炉的操作与管理	114
第一节 生产过程的控制	114
第二节 点火与开工	115
第三节 正常运行管理	120

第四节	停炉与开炉的操作管理	122
第五节	一般事故与故障处理	123
第八章	煤气的净化	127
第一节	概述	127
第二节	粗煤气除尘	130
第三节	脱硫过程及设备	132
第四节	城镇燃气	145
第九章	煤炭气化过程的环保与安全	150
第一节	发生炉煤气生产与净化安全	150
第二节	水煤气生产与净化安全	153
第三节	煤气柜的工作原理和流程	157
第四节	煤气设施的操作安全	160
附录		161
参考文献		167

第一章 绪 论

第一节 煤炭气化工业发展简史及发展趋势

一、煤炭气化工业的发展简史

1. 我国燃气工业发展概况

燃气一般包括天然气、液化石油气和人工煤气，它不仅是现代化工的重要原料，更是人们日常生活中不可或缺的燃料。我国劳动人民利用气体燃料有着悠久的历史，早在西周时期，已有发现天然气的记载，西周《周易》中说：“象曰‘泽中有火’”；《华阳国志》对利用天然气的情况进行了详细的描述：“临邓县郡西南二百里……有火井，夜时光映上昭，民欲其火，先以家火投之，顷许，如雷声，火焰出，通跃数十里，以竹筒盛其光藏之，所拽行终日不灭也。井有二水，取井火煮之，一斛水得五斗盐，家火煮之，得无儿也”。《天工开物》中记载“四川有火井，事甚奇，其中居然冷水，绝无火气，但以长竹剖开，去节、台缝、漆布，一头插入井底，其上曲接，以口对釜脐，注水釜中，见火意烘烘，水即滚沸”。

人工燃气在我国制造和使用的历史较短，1865年在上海建造了我国第一座煤制气工厂，日负荷只有 850 m^3 。截至1949年，全国只有9个城市有城市燃气厂。1950年后，我国对原有的煤气工业进行了改造和扩建，并建造了大量发生炉及水煤气炉，以制造气化煤气供作燃料气及化工原料气。随着石油化学工业的发展，从1965年起，我国使用油制燃气及液化石油气作为城市燃气的来源。1978年以来，我国城市燃气制造工业有了很大发展，制气技术水平也有了很大提高，气源领域不断拓宽。目前国内正在运行的气源类型有干馏煤气、气化煤气、油制燃气、液化石油气、天然气、矿井气、生物气及其他化工尾气等多种，燃气供应量及城镇气化率有很大提高。

2. 国外燃气工业发展概况

各国的燃气工业发展情况大体上经历了煤制气为主、油制燃气为主或煤、油制气混合应用到天然气为主的发展阶段。

煤制气是18世纪末才开始的，1812年英国建成了世界上第一座煤制气工厂。煤气最初用于照明，1855年由于本生发明了引射式燃烧器，煤气才在人们日常生活和工业窑炉中获得广泛应用。

第二次世界大战后，煤炭气化工业因石油、天然气的迅速发展减慢了步伐而进入低迷时期。20世纪70年代成功开发由合成气制甲醇技术，由于甲醇的广泛用途，使煤炭气化工业又重新引起人们的关注和重视。

1975年，美国Eastman（伊斯曼）公司开始了合成醋酐的实验室研究，他们采用醋酸甲酯与一氧化碳为原料，合成制取醋酐，并于1977年中试成功。到20世纪80年代末，

由煤炭气化制合成气，羰基合成生产醋酸、醋酐开始大型化生产，这是煤制化学品的一个非常重要的突破。

煤炭气化是发展新型煤化工的重要单元技术，煤化工联产是发展的重要方向。研究表明，煤炭气化技术在单元工艺（如煤炭气化和气体净化）、中间产物（如合成气、氢气）、目标产品等方面有很大的互补性。将不同工艺进行优化组合实现多联产，并与尾气发电、废渣利用等形成综合联产，达到资源综合利用的目的，可有效减少工程建设投资，降低生产成本，减少污染物或废物排放。

二、煤炭气化工业发展的趋势

1. 常压移动床气化技术发展趋势

常压移动床（又称移动床）气化炉是我国使用最多的气化炉炉型，总量约 15000 台，包括发生炉和水煤气炉两种工艺技术。常压发生炉煤气的热值较低，主要用于钢铁、机械、卫生、建材、轻纺、食品等部门，用以加热各种炉窑，小范围可供民用。

目前，对移动床气化炉的技术改进方面主要表现在提高现有气化工艺机械化、自动化水平，研制新型炉算以提高气化能力和效率。因一段煤气炉被列入限制目录，因此近几年两段发生炉得到了广泛应用。另外，为减少环境污染，开发了多种酚水处理技术，尤其值得注意的是：随着环保要求的日益严格和对产品（如陶瓷、钢铁）质量要求的提高，对直接使用热煤气的用户而言，需要 300 ~ 500℃ 条件下的中温脱硫技术，并且脱硫成本不宜太高。在国家攻关及“863”项目的支持下，煤科总院北京煤化分院已成功开发出针对整体煤炭气化循环发电的 600℃ 高温脱硫剂，现正在开发中温脱硫剂。

常压水煤气炉已被发改委列为非鼓励技术，其出路是提高效率，减少污染，如改为连续富氧或纯氧鼓风等。

2. 加压移动床气化技术发展趋势

加压移动床气化技术是最成熟和在世界上应用最多的加压气化技术，适合加压移动床气化的原料煤种很多，如褐煤、次烟煤、贫煤和无烟煤等。之所以目前国内很少有项目选用，是因为其蒸汽消耗高、生产过程产生的酚水、焦油较难处理，而其煤气组成（甲烷含量高、一氧化碳含量低）不太适合做合成甲醇原料气等。但该技术高成熟性、高气化效率、低氧耗、可使用较高灰分的煤等优点使其在大型煤制油、煤气多联产基地将会占有一席之地。加压移动床鲁奇炉使用碎（块）煤既是缺点也是优点，缺点主要是供应问题，优点则直接使用 5 ~ 50 mm 的煤，并且含水 30% 左右的煤也可直接使用，无须干燥，因此节省了干燥和磨煤费用。

目前中国已能制造移动床加压气化炉，但在气化炉结构及自动控制方面有待进一步完善，另外也开发了膜技术用于污水处理。已有企业选用加压移动床气化技术用于化产和代用天然气联产。

另一种加压移动床气化技术是液态排渣的 BGL 气化技术，其水蒸气消耗降低，但氧耗提高，可使用粒度更小一些的煤，另外可将焦油等喷入气化炉高温区，可以减少环保处理费用。我国已在云南解化洁净能源公司试验过加压移动床液态排渣气化技术，相关公司也在中国推广该技术，目前国外将该技术用于处理煤和垃圾共气化。

3. 常压流化床技术发展趋势

流化床气化技术曾在国外辉煌过，近几年在国内也得到了一定程度的发展，其中应用较好的是由温克勒气化炉衍变而源自朝鲜的恩德炉，其他有灰熔聚气化技术等，目前主要用于生产燃料气和合成氨等。由于流化床气化适宜的煤种（如褐煤和反应性高的次烟煤）储量大，使用含水量 10% 以下的 0 ~ 10 mm 粉煤（既不像移动床那样使用块煤为原料，也不必像气流床那样使用煤粉），对煤的灰分不是特别敏感，也能适应混煤气化及以部分生物质或垃圾为原料。因此在中小煤化工工厂可以选用该技术，另外，预计将来在生物质或垃圾处理方面将是新的增长点。

常压流化床气化技术的气化效率和碳转化率有待提高，其飞灰和灰渣最好用锅炉燃烧以提高碳转化率。另外，目前使用的除尘和水洗净化工艺有待改进。

4. 加压流化床技术发展趋势

加压流化床气化技术较成功的有 HTWU - gas 和 KRW 等，均曾工业化或建立示范装置，但目前尚无工业化装置在运行，这也是煤化工项目较少使用这类装置的主要原因。国内煤科总院北京煤化分院先后建立了直径为 100 mm 和 300 mm 的加压流化床气化装置，也曾设计过示范装置。中科院山西煤化所建设了灰熔聚加压中试装置，2007 年进行了试验，目前正在晋城等地建立工业示范装置。显然，随着加压流化床气化技术的成熟，在中小规模煤化工工厂，甚至大型化工厂会得到应用，其前景要好于常压流化床煤气化技术。

5. 水煤浆进料气化技术发展趋势

水煤浆进料的加压气化技术是最成熟的气流床气化技术，如 GE、E - gas 和多喷嘴、多元料浆等技术。目前的研究方向是提高入水煤浆的浓度，提高喷嘴和耐火砖使用寿命等，以降低氧耗和生产成本。另外，为维持稳定和延长耐火砖寿命，有些水煤浆气化炉温度控制得较低，其排出的灰渣和飞灰含碳量较高，需要进一步处理（如使用循环流化床锅炉燃烧等）。同时，氧气阀、水煤浆泵和排渣阀的国产化技术水平需要提高。

随着煤化工项目规模的进一步扩大，人们希望单台气化炉的能力也相应提高。从目前看，单喷嘴水煤浆气化炉能力达到 2000 t/a 问题不会太大，而进一步增加也可能需要使用多喷嘴，但单台气化炉放大的能力最大能达到多少（如 5000 t/a）值得讨论，因为一般需要备用炉，规模过大可能不够经济，而且其维护成本可能较高。单喷嘴和多喷嘴之争的另一方面是由于多喷嘴投资增加和维修成本增加，因此多喷嘴气化炉规模不宜过小，有一个优化规模的问题。

6. 干煤粉进料气化技术发展趋势

干煤粉进料的气化技术在国外成功运行多年，日本、美国也在开发新型技术，但目前 Shell、Prenflo 气化技术在国外是用于 IGCC，而不是用于化工合成；日本开发的两段气化技术用于多联产，即 EAGLE 计划；GSP 技术曾气化褐煤并用于甲醇合成，但目前使用生物质为原料。

由于投资较高，因此对煤气冷却采用废锅还是激冷流程有争议。目前的 Shell 工艺首先采用冷煤气循环，然后进废热锅炉和陶瓷除尘器，最后水冷。显然，这种流程使用设备多，投资高，电耗高，但气化热效率高，飞灰处理相对简单，循环冷却水量小，水处理负担相对轻一些。另外有专家认为这种流程比较适合于 IGCC。GSP 采用激冷流程，投资相

对低，煤气直接冷却过程产生的水蒸气基本上可以满足变换反应需要，但水处理较复杂，另外 GSP 气化炉运行经验相对欠缺。

另外一个问题是气化炉是否需要备用，从目前国外运行情况看，要满足 90% 的可靠性，增设一台备用炉或单台采用 80% 负荷运行是一种解决办法。

7. 不同煤气化技术的耦合

不同煤气化技术的耦合包括两种：

第一种是不同类型气化炉直接耦合。如移动床气化含焦油粗煤气进入流化床气化炉，使焦油和酚类物质裂解，减少后续处理成本；又比如气化炉上部是气流床，下部是流化床，类似于 CGT 气化炉，或多段气化反应的 HYGAS 法等。

第二种是不同气化炉之间的并列组合。如在一个大规模煤化工园区使用移动床、流化床和气流床气化技术其中的两种或三种（当然前提是煤种合适），其优点是将原料煤首先进行简单筛分，10~50 mm 块煤不需干燥直接用于移动床加压气化（估计这部分煤占原煤的 25%~30%），1~10 mm 部分可用于流化床，也可与小于 1 mm 的煤一起用于气流床气化。如此在一定程度上降低备煤成本，当然设备数量种类过多会使操作和维修难度增加。如考虑到几种气化煤气可以互补，移动床气化产生的大量甲烷可用于气流床磨煤干燥，或燃气轮机发电，则对大规模煤化工项目是可以考虑的。

另外一个方案是水煤浆气化和干粉气化共存，水煤浆气化飞灰含碳量高达 30%~50%，可将其作为干粉气化的原料；而化工合成产生的部分废水可用于制水煤浆，从而减少污水处理量。煤炭气化多联产以及某些特殊煤种的配煤气化等技术的研究或进入工业性应用均可能取得进展和突破。

第二节 煤炭气化在社会经济生活中的重要作用

煤气作为能源的一个重要组成部分，是国民经济发展和人民生活改善的重要物质基础，它与化石类能源相比，因其有较大优势，所以煤炭气化技术在促进社会进步和国民经济发展等方面的重要作用是不可替代的。

作为工业燃气。热值为 4620~5670 kJ/m³ 的煤气，采用常压移动床气化炉、流化床气化炉均可制得。主要用于钢铁、机械、卫生、建材、轻纺、食品等部门，用以加热各种炉、窑，或直接加热产品或半成品。

作为民用煤气。煤气热值为 12600~16800 kJ/m³，要求一氧化碳含量小于 10%，除焦炉煤气外，直接气化即可获得，采用鲁奇炉是较为适用的。与直接燃煤相比，民用煤气不仅可以明显提高用煤效率和减轻环境污染，而且能够极大地方便人民生活，具有良好的社会效益与环保效果，几种燃料燃烧热效率的比较情况见表 1-1。出于安全、环保及经济等因素的考虑，要求民用煤气中的氢气、甲烷及其他烃类可燃气体含量应尽量高，以提高煤气的热值；而一氧化碳有毒，其含量应尽量低。

作为化工合成和燃料油合成的原料气，早在第二次世界大战时，德国等就采用费-托工艺（Fische-Tropsch）合成航空燃料油。随着合成气化工和 C₁ 化学技术的发展，以煤炭气化制取合成气，进而直接合成各种化学品的路线已经成为现代煤化工的基础，主要包括合成氨、合成甲烷、合成甲醇、醋酐、二甲醚及合成液体燃料等。化工合成气对热值要

求不高，主要对煤气中的一氧化碳、氢气等成分有要求，一般德士古气化炉、Shell 气化炉较为合适。目前我国合成氨用甲醇产量的 50% 以上来自煤炭气化合成工艺。

表 1-1 几种燃料燃烧热效率的比较情况

燃料用途	燃 料 种 类		
	煤	油	燃气
居民灶	15 ~ 20	≈40	55 ~ 65
公用事业炉灶	15 ~ 20	≈30	55 ~ 65
一般锅炉	> 70	> 50	70 ~ 80
电厂锅炉	80 ~ 90	85 ~ 95	≈90

作为冶金用还原气煤气中的一氧化碳和氢气具有很强的还原作用。在冶金工业中，利用还原气可直接将铁矿石还原成海绵铁；在有色金属工业中，镍、铜、钨、镁等金属氧化物也可用还原气来冶炼。

IGCC 是煤在加压条件下气化，产生的煤气经净化后燃烧，高温烟气驱动燃气轮机发电，再利用烟气余热产生高压过热蒸汽驱动蒸汽轮机发电。用于 IGCC 的煤气，对热值要求不高，但对煤气净化度（如粉尘及硫化物）含量的要求很高。与 IGCC 配套的煤炭气化一般采用移动床加压气化、气流床气化、加压气流床气化、加压流化床气化工艺等，热值约为 9240 ~ 10500 kJ/m³。

煤炭气化燃料电池是由氢气、天然气或煤气等燃料（化学能）通过电化学反应直接转化为电的化学发电技术。目前主要由磷酸盐型（PAFC）、熔融碳酸盐型（MCFC）、固体氧化物型（SOFC）等。它们与高效煤炭气化结合的发电技术就是 IG - MCFC 和 IG-SOFC，其发电效率可达 53%。

煤炭气化制氢广泛用于电子、冶金、玻璃生产、化工合成、航空航天、煤炭直接液化及氢能电池等领域。目前世界上 96% 的氢气来源于石化燃料转化，同时煤炭气化制氢也起着很重要的作用，一般是将煤炭转化成一氧化碳和氢气，然后通过变换反应将一氧化碳转换成氢气和水，再将富氢气体经过低温分离或变压吸附及膜分离技术，即可获得氢气。

煤炭液化的气源，不论是煤炭直接液化还是间接液化，都离不开煤炭气化工艺。煤炭液化需要煤炭气化制氢，而可选的煤炭气化工艺同样包括移动床加压鲁奇气化、加压流化床气化和加压气流床气化工艺。

第三节 煤炭气化技术的分类

煤炭气化技术已有悠久的历史，尤其自 20 世纪 70 年代石油危机的出现，世界各国广泛开展了煤炭气化技术的研究。尽管目前正在应用和开发的煤气化炉有很多类型，但所有这些气化炉都有一个共同的特征：煤在气化炉中，在高温条件下与气化剂反应，使固体燃料转化成气体燃料，只剩下含灰的残渣。通常气化剂用水蒸气、氧（空气）和二氧化碳。粗煤气中的产物是一氧化碳、氢气和甲烷，伴生气体是二氧化碳、水等，此外还有硫化物、烃类产物和其他微量成分。各种煤气组成取决于煤的种类、气化工艺、气化剂的组成

及影响气化反应的热力学和动力学条件。气化方法的分类有多种方法，现分述如下：

一、按制取煤气的热值分类

按制取煤气在标准状态下的热值把煤气化工艺分成制取低热值煤气方法（煤气热值低于 8347 kJ/m^3 ）、制取中热值煤气方法（煤气热值为 $16747 \sim 33494 \text{ kJ/m}^3$ ）和制取高热值煤气方法（煤气热值高于 33494 kJ/m^3 ）。

二、按供热方式分类

气化按供热方式不同分为自热式气化法、间接供热气化法、煤的水蒸气气化与加氢气化相结合法和热载体供热法。

自热式气化法是一种直接的供热方式，亦称部分气化方法，即气化过程中没有外界供热，煤与水蒸气气化反应所需要的热量，通过另一部分煤与气化剂中的氧气进行燃烧放热所提供，这是目前各种工业气化炉中最常用的供热方式。含氧气体可以是工业氧气或富氧空气，也可以是空气。气化过程可以是间歇蓄热或连续自热气化。

间接供热气化法使煤仅与水蒸气进行气化反应，从气化炉外部通过管壁供给热量，因而这类过程亦称为外热式（或配热式）煤的水蒸气气化。此类技术多是采用流化床和气流床气化手段。

煤与氢气在 $800 \sim 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内和加压下反应生成甲烷的反应是放热反应，因此可利用煤的水蒸气气化与加氢气化相结合法直接供热，进行煤的气化。该方法是首先将煤加氢气，加氢气化后的残焦再与水蒸气进行反应。

在一个单独的反应器内，用煤或焦炭和空气燃烧加热热载体供热，热载体可以是固体（如石灰石）、液体熔盐或熔渣。

三、按气化剂分类

气化按使用气化剂的不同可分为空气-蒸汽气化、氧气-蒸汽气化和氢气气化法等。

空气-蒸汽气化是以空气（或富氧空气）-蒸汽作为气化剂。该气化又有空气-蒸汽内部蓄热的间歇制气和富氧空气-蒸汽自热式的连续制气方法两种。一般以空气为气化剂制得的煤气称空气煤气，主要成分为大量氮气、二氧化碳和一定量的二氧化碳和氧气。以水蒸气为气化剂制得的煤气称水煤气，主要成分为氢气、一氧化碳、二氧化碳及甲烷。以空气和水蒸气的混合物为气化剂制得的煤气称发生炉煤气。

氧气-蒸汽气化是以工业氧和水蒸气作为气化剂。近代气化技术几乎都是以工业氧和高压蒸汽作为气化剂的。

氢气气化是煤气化过程中用氢气或富含氢气的气体作为气化剂可生成富含甲烷的煤气，该法亦称加氢气化法。

四、按固体燃料的运动状态分类

气化方法按固体燃料的运动状态分为移动床（移动床）气化法、流化床气化法和气流床气化法（图 1-1）。

煤炭气化详尽分类如图 1-2 所示。

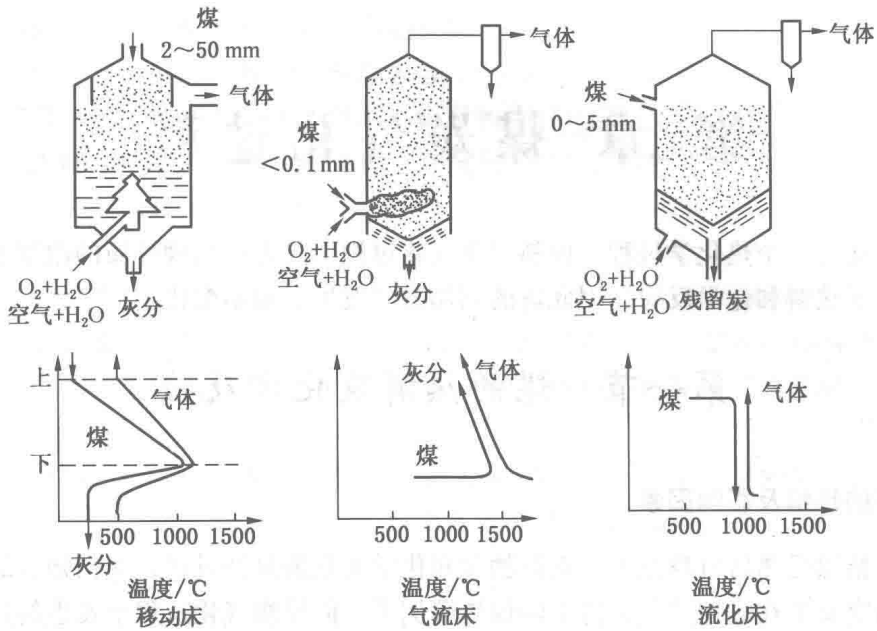


图 1-1 按物料运动状态不同的 3 种气化方式示意图

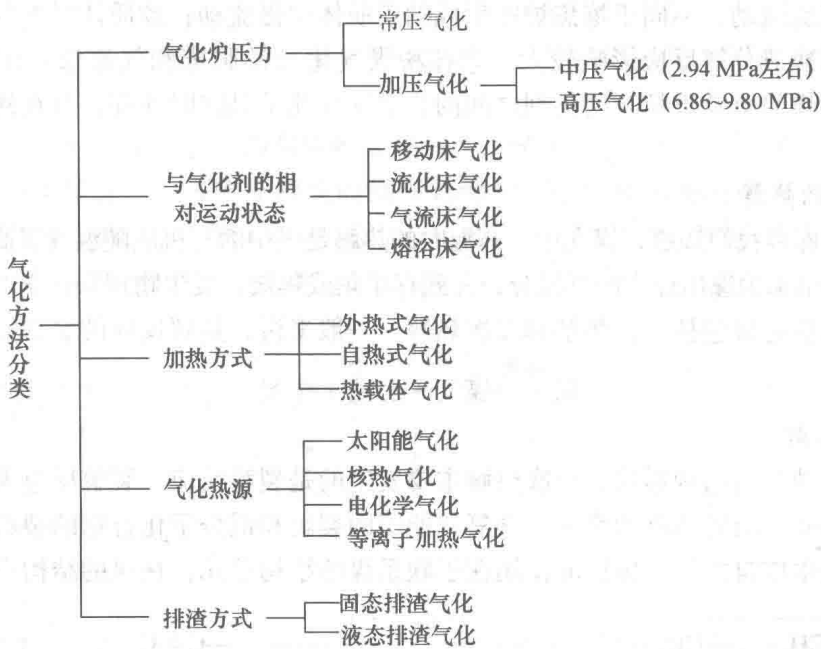


图 1-2 煤炭气化方法的分类

复习思考题

1. 简述世界和我国燃气工业的发展历史？
2. 简述煤炭气化工业的现状和发展趋势？
3. 煤炭气化技术按不同的分类标准可分成哪几种类型？
4. 煤炭气化在促进国民经济发展和社会进步方面有何重要意义？

第二章 煤炭气化过程

煤炭气化是一个热化学过程，原料煤在气化过程中除发生物理性质的改变之外，更主要的是发生了热解和化学反应，因此煤的利用方式发生了根本变化。

第一节 煤的热解及化学反应

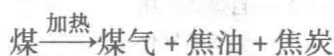
一、煤的热解及影响因素

热解是指煤受热后自身发生一系列物理和化学变化的复杂过程，我们知道的煤的焦化就是典型而完整的在隔绝空气条件下的煤热解例子。但煤炭气化过程中发生的热解有别于炼焦和煤液化热解行为，其主要区别在于：①在块状或大颗粒状煤存在的移动床气化过程中，热解温度较低，通常在 700℃ 以下，属低温热解区段；②热解过程中，床层中煤粒间有较强烈的气流流动，不同于炼焦炉中生成的胶质体缓慢流动；胶质体对煤的升温速率及热解产物的二次热分解反应影响较大；③在粉煤气化（沸腾床和气流床）工艺中，煤中水分的蒸发、煤热解及煤粒与气化剂之间的化学反应几乎是同时并存，且在极短时间内完成。

（一）煤的热解

由煤化学课程我们知道，煤在中、高温时的热解是煤中的有机质随温度提高而发生的一系列变化，其结果为逸出煤中的挥发分，并残存半焦或焦炭，发生物理和化学的变化。

煤热解反应通常包括一次热解和二次热解。一般来讲，热解反应的宏观形式为



1. 一次热解

由于煤炭独具的结构形式，一次热解主要发生的是裂解反应。裂解反应大致包括桥键断裂生成自由基、脂肪侧链的裂解、含氧官能团的裂解和低分子化合物的裂解。

桥键断裂生成自由基：桥键的作用在于联系煤的结构单元，在煤的结构中，主要的桥键有 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ 等。它们是煤结构中最薄弱的环节，受热后很容易裂解生成自由基，并在此后与其他产物结合或自身相互结合。

脂肪侧链的裂解：煤中的脂肪侧链受热后容易裂解，生成气态烃，如甲烷、乙烷和乙烯等。

含氧官能团的裂解：煤中含氧官能团的稳定性顺序是 $-\text{OH} > -\overset{|}{\text{C}}=\text{O} > -\text{COOH}$ 。

羟基（ $-\text{OH}$ ）最稳定，在高温和有氢存在时可生成水；羰基（ $-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ ）在 400℃ 左右可裂解，生成一氧化碳；羧基（ $-\text{COOH}$ ）在 200℃ 以上即能分解，生成二氧化碳。含氧杂

环在 500℃ 以上也有可能断开，放出一氧化碳。

低分子化合物的裂解：煤中以脂肪结构为主的低分子化合物受热后熔化，并不断裂解，生成较多的挥发性产物。通常煤在热解过程中释出挥发分的顺序为：水、二氧化碳、一氧化碳、乙烷、甲烷、焦油（或液体）和氢气。

上述热分解产物通常称为一次分解产物。

2. 二次热解

一次热分解产物中的挥发性成分在析出过程中如受到更高温度的作用，就会产生二次热解反应。主要的二次热分解反应有裂解反应、芳构化反应、加氢反应和缩合反应。因此，煤热解产物的组成不仅与最终加热温度有关，还与是否发生二次热解反应有很大关系。

煤热解后期以缩聚反应为主，当温度在 550 ~ 600℃ 时，主要是胶质体再固化过程中的缩聚反应，反应的结果是生成半焦。当温度更高时，芳香结构脱氢缩聚，即从半焦到焦炭。

(二) 热解的影响因素

煤炭气化过程的热解主要受原料煤自身特性和外部条件的影响。

1. 原料煤对热解的影响

原料煤的煤化程度、岩相组成、粒度等都对煤热解过程有影响，其中煤化程度是最重要的影响因素之一，它直接影响煤热解起始温度、热分解产物等。不同煤种的热解起始温度见表 2-1。

年轻煤热解时，煤气、焦油和热解水产率高，煤气中一氧化碳、二氧化碳和甲烷含量多，残碳没有黏结性；中等变质程度的烟煤热解时，煤气和焦油的产率比较高，热解水少，残碳的黏结性强；而年老煤（贫煤以上）热解时，煤气和焦油的产率很低，残碳没有黏结性。几种不同煤种干馏至 500℃ 时产品的平均分布见表 2-2。

表 2-1 不同煤种的热解起始温度

煤种	热解起始温度/℃	煤种	热解起始温度/℃
泥炭	190 ~ 200	烟煤	300 ~ 390
褐煤	230 ~ 260	无烟煤	390 ~ 400

表 2-2 不同煤种干馏至 500℃ 时产品的平均分布

煤种	焦油/(L · t ⁻¹)	轻油/(L · t ⁻¹)	水/(L · t ⁻¹)	煤气/(m ³ · t ⁻¹)
烛煤（一种腐泥煤）	308.7	21.4	15.5	56.5
次烟煤 A	86.1	7.1	—	—
次烟煤 B	64.7	5.5	117	70.5
高挥发分烟煤 A	130.0	9.7	25.2	61.5
高挥发分烟煤 B	127.0	9.2	46.6	65.5
高挥发分烟煤 C	113.0	8.0	66.8	56.2
中挥发分烟煤	79.4	7.1	17.2	60.5
低挥发分烟煤	36.1	4.2	13.4	54.9

2. 加热条件对煤热解的影响

由于最终温度的不同,热解可以分为低温干馏(终温 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中温干馏(终温 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高温干馏(终温 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)。气化炉中,原料煤基本经历了低温干馏过程。这3种干馏所得产品产率、煤气组成都不相同,低温干馏时煤气产率较低,煤气中甲烷含量高。

根据热解过程升温速度的不同,热解过程可分为慢速加热(加热速度小于 5 K/s)、中速加热(加热速度为 $5\sim 100\text{ K/s}$)、快速加热(加热速度为 $100\sim 10^6\text{ K/s}$)和闪蒸加热(加热速度大于 10^6 K/s)。其中移动床气化属于慢速加热,流化床与气流床气化则具有快速加热特点。

1) 慢速加热分解

图2-1所示为慢速热解气体组成与温度的关系。由于数据比较分散,只能用“带”来表示。总的趋势是随着温度的增加,气体中一氧化碳和二氧化碳的总量减少,氢气量增加,甲烷和乙烷的总量在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有个峰值,温度继续升高,其量又减少。

2) 快速加热分解

快速加热分解是煤中有机物最有效的利用途径之一。研究表明,快速加热分解所得到的挥发产物数量比工业分析数据高得多,甚至可以高50%。这是因为煤颗粒受热分解生成的一次挥发物可以分成活性的与非活性的两类,其中非活性的挥发物从煤中逸出后保持不变,而部分活性挥发物由于裂解等原因而有一部分沉积在颗粒内部,因此只有部分逸出,在快速加热时初次分解产物与热的煤粒接触时间短,减少了活性挥发物进行二次反应的机会。

煤快速热解时的产品组成分布随着温度的升高,气体加水的产量增加,焦油加液体的产量下降。快速热解中气体组成与温度的关系如图2-2所示。

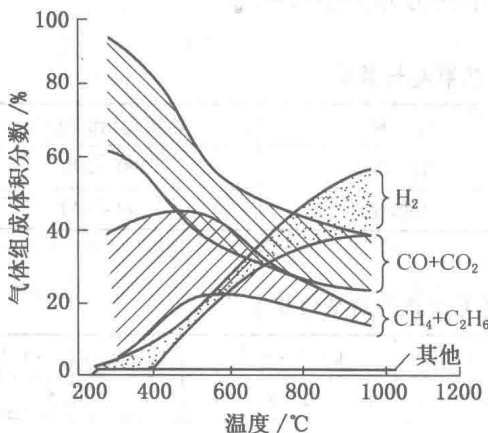


图2-1 慢速热解气体组成与温度的关系

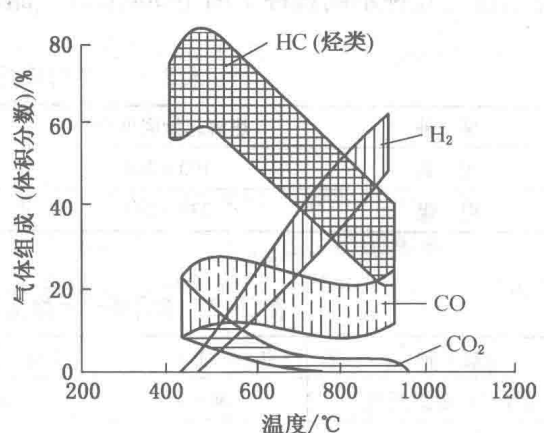


图2-2 快速热解中气体组成与温度的关系

由图2-2可知,随着热解温度的提高,烃类量减少;氢气量则因受煤种、升温速率、压力和气氛等因素的影响,很快地增加;二氧化碳量下降,一氧化碳量则几乎不变。

3) 闪蒸加热分解

闪蒸加热分解是近些年来人们感兴趣的技术,对于产品产率及其分布尚未找到普遍的